No d'ordre :

THESES

presentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le grade de

Docteur ès-Sciences Physiques

par

Jean KLEIN

Première thèse :

Contribution à l'étude des processus de transfert de l'énergie d'excitation électronique dans les liquides aromatiques utilisés comme Scintillateurs.

Deuxième thèse :

Spectroscopie moléculaire par diffusion inélastique d'électrons

---

Soutenues le 29 octobre 1968 devant la Commission d'Examen

MM. A. COCHE Président
J. P. ADLOFF Examinateur
G. WEILL »
M. MAGAT Membre invité
G. LAUSTRIAT »

No d'ordre :

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le grade de

Docteur ès-Sciences Physiques

par

Jean KLEIN

Première thèse :

Contribution à l'étude des processus de transfert de l'énergie d'excitation électronique dans les liquides aromatiques utilisés comme Scintillateurs.

Deuxième thèse :

Spectroscopie moléculaire par diffusion inélastique d'électrons

---

Soutenues le 29 octobre 1968 devant la Commission d'Examen

MM. A. COCHE Président
J. P. ADLOFF Examinateur
G. WEILL »
M. MAGAT Membre invité
G. LAUSTRIAT »

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552712_0007

UNIVERSITE DE STRASBOURG
FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A.KIRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE, G.MILLOT

Professeurs Honoraires : P.DE BEAUCHAMP, L.BOISSELET, H.CARTAN, G.CERF, C.CHABAUTY, A.CHRETIEN, J.DENY, Ch.EHRESMANN, M.FRECHET, , Mlle S. GILLET, A.HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A.LICHNEROWICZ, L.NEEL, Ch.SADRON, E.TERROINE, R.THIRY, H. VILLAT, H.WEISS, Et.WOLFF, J.YVON.

Maître de Conférence Honoraire : R. WEIL.

Professeurs :

H.J.MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A.ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H.FORESTIER	T.	Chimie générale
J.ROTHE	T.	Physique du Globe
P.LACROUTE	T.	Astronomie
J.H.VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A.MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S.GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L.SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J.BYE	T.	Chimie Physique
R.LOMBARD	T.	Chimie organique
Mlle M.PEREY	T.	Chimie nucléaire
S.GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P.JOLY	T.	Biologie générale
H.BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P.CUER	T.	Physique générale et Physique corpusculaire
G.MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R.LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H.SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R.ROHMER	T.	Chimie minérale
Mlle A.GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S.NIKITINE	T.	Physique générale
F.STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B.WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J.BRENET	T.	Electrochimie

G.OURISSON	T.T.P.	Chimie
A.COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R.CERF	T.	Physique générale
J.FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P.TAGLANG	T.	Physique
J.P.LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A.DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B.DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R.ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A.ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L.HIRTH	T.	Microbiologie
A.SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J.COGNE	T.T.P.	Géologie
A.FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A.GALLMANN	T.T.P.	Physique
P.MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P.EBEL	T.	Chimie biologique
J.PARROD	T.T.P.	Chimie
R.WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D.MAGNAC	T.T.P.	Physique
M.DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P.ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D.BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M.ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E.DANIEL	T.	Physique expérimentale
P.CHEVALLIER	T.	Physique
J.GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P.CARTIER	T.	Mathématiques
G.REEB	T.	Topologie
F.NORGUET	T.	Analyse supérieure
R.CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J.WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M.BRINI	P.S.C.	Chimie
G.PERNY	P.S.C.	Physique
R.BARO	P.S.C.	Physique
H.DURANTON	P.S.C.	Botanique
R.WEISS	T.T.P.	Chimie
P.FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J.LERAY	P.S.C.	Physique
J.P.SCHWING	P.S.C.	Chimie
M.SIESKING	P.S.C.	Physique
G.MONSONEGO	T.	Physique théorique
P.GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C.WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymeres industriels

P.A.MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G.WEILL	P.S.C.	Physique
J.M.Bloch	T.	Chimie
A.CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E.FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J.LUCAS	P.S.C.	Géologie
G.GLAESER	T.	Mathématiques
J.J.THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale
J.H.WEIL	P.S.C.	Chimie biologique
D.FOATA	P.S.C.	Mathématiques

Professeurs Associés :

S.R. DE GROOT	Physique
R.MARCHESSAULT	Physicochimie macromoléculaire
G.LUMER	Mathématiques
R.MORIARTY	Chimie Organique
J.AUSLANDER	Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences

H.DANAN	Physique
Mme WINTER Ch.	Physique
J.P.EBERHART	Minéralogie
Mme D.CAGNIANT	Chimie
X.FERNIQUE	Mathématiques
J.STREITH	Chimie
F.GAUTIER	Physique propédeutique
G.SUTTER	Physique électronique
J.L.VERDIER	Mathématiques
J.M.LEHN	Chimie
Cl.ROBERT	Physique
Mr LACROUTE	Biologie végétale
M.GOUNOT	Botanique
J.PRADINES	Mathématiques
A.GIRARDIE	Biologie animale
F.BECKER	Physique mathématique
J.DEHAND	Chimie minérale
Cl. GODBILLON	Mathématiques
M.KAROUBI	Mathématiques
A.MIGNOT	Mathématiques appliquées

Maître de Conférences Associés

V.AVANISSIAN	Mathématiques

Secrétaire : G.SAINT-PE

A ma femme,

A ma mère.

Ce travail a été effectué au Département de Physique des Rayonnements et d'Electronique Nucléaire du Centre de Recherches Nucléaires de Strasbourg.

Je prie Monsieur le Professeur COCHE, Directeur du Département, qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire, de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour son enseignement et l'appui constant dont il m'a fait bénéficier au cours de mon travail.

Monsieur LAUSTRIAT, Professeur à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg, a inspiré et dirigé cette thèse ; ses conseils et son aide m'ont été très profitables tout au long de mes recherches. Je voudrais l'assurer de ma plus vive reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Professeur ADLOFF ainsi que Monsieur le Professeur WEILL d'avoir bien voulu faire partie du Jury chargé de juger mon travail.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur le Professeur MAGAT en s'intéressant à mes recherches et en acceptant de participer à ce Jury.

Mes remerciements vont enfin à toutes les personnes du laboratoire qui ont contribué à titres divers à la réalisation de ce travail ; en particulier à Monsieur VOLTZ pour les nombreuses discussions auxquelles il s'est prété au moment de l'interprétation des divers résultats et pour son soutien amical et indéfectible, à Mademoiselle HEISEL pour sa collaboration fructueuse et aimable, à Mademoiselle PLAZANET et à Monsieur LEMOINE pour la contribution qu'ils ont apportée à la réalisation de certaines expériences. Ils s'adressent également à Messieurs FRITZ, SCHNEIDER et BERSUDER pour leur aide technique, ainsi qu'à tout le personnel de l'atelier, à Mademoiselle GOFFIC et à Madame CHELY, enfin, qui ont bien voulu se charger de la présentation matérielle de ce mémoire.

I N T R O D U C T I O N

Le transfert intermoléculaire de l'énergie d'excitation a suscité, depuis une quarantaine d'années, de nombreux travaux théoriques et expérimentaux, en raison de son rôle dans des domaines très variés. D'intérêt fondamental en biologie puisqu'il constitue une étape importante de la photosynthèse [1,2], il est également responsable de plusieurs processus physico-chimiques (luminescence et dissociation sensibilisées, extinction de la fluorescence, ...) qui prennent naissance dans les milieux soumis à l'action des rayonnements nucléaires et ultra-violets. C'est à ce titre que son étude a été entreprise au laboratoire de Physique des Rayonnements et d'Electronique Nucléaire, il y a quelques années [3], dans le but d'élucider le mécanisme de la radioluminescence des solutions aromatiques, mise à profit dans les détecteurs à scintillation.

La première mise en évidence d'un passage de l'énergie d'excitation d'une molécule sur une autre est due à FRANCK et CARIO [4] en 1922. Ces auteurs remarquèrent que, lorsqu'on irradiait un mélange de vapeurs de mercure et de thallium par un rayonnement absorbé par les atomes de mercure, la fluorescence émise était celle du thallium. Des observations analogues ont été faites, par la suite, avec les solutions et les cristaux : notamment par J. PERRIN [5] sur les solutions de colorants (fluorescence de la tétrabromorésorcine "sensibilisée" par la phénosaframine) et par BOWEN [6] sur les cristaux mixtes (en présence de traces de tétracène, la fluorescence bleue de l'anthracène disparaît pour faire place à l'émission verte du tétracène). Plus récemment, enfin, KALLMANN et FURST [7] ont montré que la radioluminescence des solutions aromatiques, utilisées comme scintillateurs liquides, était caractéristique du soluté alors que l'énergie du rayonnement incident est absorbée presqu'exclusivement par le solvant.

Des transferts d'énergie d'excitation électronique interviennent également dans d'autres phénomènes. Dès 1925, J.PERRIN [8] a invoqué un tel processus pour interpréter la dépolarisation de la fluorescence dans les solutions concentrées : cette

dépolarisation, qui se manifeste même si le solvant est visqueux (glycérine), ne peut être due à des collisions entre molécules excitées et non excitées de soluté, et indique, de ce fait, un passage à distance de l'énergie entre ces dernières. Dans le domaine de la Chimie sous rayonnements, plusieurs auteurs [9,10,11] ont observé que le rendement de décomposition d'une substance pouvait être considérablement modifié par l'addition d'une faible quantité d'un autre composé. Dans certains cas (addition de dérivés organométalliques [12,13] ou de tétrachlorure de carbone [10,14,15,16] à du benzène, par exemple), on assiste à une augmentation du taux de formation de radicaux libres. Cet effet de sensibilisation peut être expliqué par un passage de l'énergie sur le soluté, lequel, moins stable que le solvant, subit une dissociation plus efficace. Lorsque le soluté est plus stable (cas d'une solution de benzène dans le cyclohexane [9]), on observe, au contraire, un effet de protection que l'on interprète aussi par un transfert d'énergie solvant-soluté.

Le mécanisme de transfert a fait l'objet de nombreuses études. D'une manière générale, deux processus peuvent être envisagés : le premier, radiatif, résultant de la simple

absorption, par l'une des espèces (accepteur), des photons émis par l'autre (donneur), dont la durée de vie à l'état excité n'est alors pas modifiée - il a été montré [17,18] que, dans le cas des solutions aromatiques, ce phénomène est négligeable, nous ne le prendrons donc pas en considération dans ce travail -, le second, non radiatif, que l'on peut seul invoquer dans de nombreux cas, par exemple lorsque l'accepteur est transparent dans le domaine spectral d'émission du donneur ou lorsque le rendement quantique de la fluorescence sensibilisée d'un mélange est supérieur au rendement propre du seul constituant absorbant la radiation excitatrice.

Ce deuxième mode de transfert entre en compétition avec les processus de désactivation spontanée de la molécule excitée, il entraîne donc une diminution de la durée de vie moyenne de celle-ci. Il implique, de plus, l'existence d'une interaction entre molécules donatrice et acceptrice. Selon la nature des transitions électroniques mises en jeu, la distance à laquelle se produit cette interaction et la structure du milieu, différents mécanismes peuvent en rendre compte : résonance entre molécules isolées, migration d'excitons ou formation de complexes. Nous les analyserons sommairement ici.

La première description du transfert par résonance, due à

J. PERRIN [5,8], était fondée sur l'établissement d'un couplage entre l'oscillateur électrique dipolaire auquel était assimilée la molécule excitée et le dipôle induit dans la molécule acceptrice. L'énergie u d'un tel couplage dépend des moments dipolaires μ_D et μ_A des deux oscillateurs et de la distance r qui les sépare selon la relation :

$$u = \frac{\chi \mu_D \mu_A}{n^2 r^3} \qquad (1)$$

dans laquelle χ est un facteur qui tient compte de l'orientation relative des deux dipôles et n l'indice de réfraction du milieu. Cette hypothèse permit à PERRIN de prévoir des distances de transfert atteignant une centaine d'angströms.

Cette théorie fut reprise par F. PERRIN [19], qui en donna une interprétation quantique, puis par FORSTER [20], qui en élabora la forme définitive. Ce dernier a montré que l'interaction dipolaire ne s'établit entre deux molécules, dont l'une est excitée, que si les transitions électroniques impliquées sont permises. Dans ce cas, la fréquence de transfert n_{DA} du donneur D à l'accepteur A varie en $1/r^6$, et dépend de l'importance du recouvrement entre les spectres d'émission du donneur

et d'absorption de l'accepteur. On a en effet :

$$n_{DA} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_o}{r}\right)^6 \qquad (2)$$

τ_D représente la durée de vie moyenne de la molécule excitée et R_o une "distance critique" (pour laquelle les probabilités de transfert et de désactivation spontanée sont égales) définie par :

$$R_o^6 = \frac{9000(\text{Log } 10)\chi^2 \eta_D}{128\, \pi^5 n^4 N_A} \int_o^\infty f_D(\bar{\nu}) . \epsilon_A(\bar{\nu}) \frac{d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4} \qquad (3)$$

η_D et f_D désignant respectivement le rendement quantique et la distribution spectrale de l'émission du donneur, ϵ_A le coefficient d'extinction moléculaire de l'accepteur, $\bar{\nu}$ le nombre d'onde et N_A le nombre d'Avogadro. La longueur R_o peut atteindre des valeurs supérieures à 50 Å, dépassant ainsi très largement les distances intermoléculaires de

Van der Waals, voisines de 5 Å dans les milieux organiques liquides.

DEXTER [21] a repris la théorie de FÖRSTER pour l'étendre aux cas où les transitions mises en jeu sont interdites. Les couplages à envisager alors sont ceux qui s'établissent entre moments de transition d'ordre supérieur (quadrupolaire, octopolaire,...) ou qui résultent du phénomène d'échange de charge. Ils se manifestent à des distances plus faibles que les précédentes, et donnent lieu à des transferts dont la portée dépasse rarement les rayons de Van der Waals.

Le mécanisme du <u>transfert par excitons</u> a été décrit par FRENKEL [22] et adapté par DAVIDOV [23] aux cristaux organiques. Dans ce cas, les couplages intenses qui s'établissent entre les dipôles de transition de molécules voisines amènent une propagation très rapide de l'énergie d'excitation électronique du cristal (exciton). Compte tenu du principe d'incertitude, on peut montrer que la durée moyenne Δt de séjour de l'exciton sur une molécule est de l'ordre de $h/\Delta E$, ΔE désignant l'énergie d'interaction moléculaire par résonance c'est ainsi que, pour un cristal d'anthracène,

excité dans son premier état singulet, l'énergie ΔE d'interaction entre deux molécules voisines est de l'ordre de 0,12 eV, ce qui correspond à un nombre d'onde d'environ 1000 cm^{-1} ; la durée Δt est donc de l'ordre de 10^{-14} s. Dans un tel milieu, les molécules étrangères qui présentent un niveau d'excitation, d'énergie inférieure à celle du cristal, jouent alors le rôle de pièges, sur lesquels vient se localiser l'énergie. Ce type de transfert est très rapide, et peut, de plus, se faire sur des distances considérables (plusieurs centaines d'angströms).

Les théories de FÖRSTER et de FRENKEL ne s'appliquent qu'à des molécules entre lesquelles peuvent s'établir des interactions de résonance, c'est-à-dire à des systèmes dans lesquels l'accepteur A possède un niveau de même énergie (électronique et vibrationnelle) que l'état excité du donneur D. Lorsque cette condition n'est pas réalisée, c'est-à-dire lorsque les spectres d'émission de D et d'absorption de A ne se recouvrent pas, un transfert d'énergie peut néanmoins se produire entre deux molécules si celles-ci sont susceptibles d'entrer en interaction. Cette dernière peut ainsi résulter

de la formation d'un complexe par transfert de charge, qui est un composé d'addition impliquant le passage d'un électron du donneur à l'accepteur. On sait, en effet, depuis les travaux de WEISS [24], que de nombreuses réactions photochimiques, d'oxydation ou de réduction, font intervenir de telles associations moléculaires, de type ionique puisqu'elles résultent du passage d'un électron entre D et A. Ce même auteur a suggéré que l'extinction de la fluorescence des composés organiques par les ions métalliques, l'oxygène et l'oxyde nitrique, pourrait être due à un processus analogue.

Depuis les travaux de MULLIKEN [25], de nombreuses recherches ont été consacrées aux complexes par transfert de charge, mais elles portent le plus souvent sur la formation de ceux-ci entre molécules à l'état fondamental, de sorte que le rôle des complexes dans le mécanisme de transfert d'énergie est encore mal connu.

Dans des solutions aromatiques diluées telles que celles employées comme scintillateurs liquides, soumises à l'action des rayonnements nucléaires, divers processus de transfert ont lieu, dont l'existence ou la nature sont encore, pour

certains, controversées. Nous les décrirons succintement ci-après, en rappelant la succession des phénomènes physico-chimiques engendrés dans un milieu par le passage d'une particule chargée.

Dans une phase initiale, l'énergie de la particule est absorbée essentiellement par le solvant (constituant le plus abondant du mélange), dont les molécules sont ionisées ou portées dans des niveaux d'excitation élevés [26,27]. La durée de vie de ces dernières étant très brève (10^{-12} à 10^{-13}s), on admet généralement qu'aucun transfert d'énergie sur le soluté ne peut avoir lieu à ce stade et que la désactivation des molécules se fait uniquement par dissociation ou par conversion interne, non radiative, sur les niveaux excités les plus bas singulet (S_1) ou triplet (T_1). Cependant, les travaux récents de G. KALLMANN-OSTER [28], que nous analyserons plus en détail par la suite, ont mis en évidence une dissociation sensibilisée des solutions de chloroforme dans le benzène, sous l'effet des rayons X. Comme ce phénomène n'apparaît pas lorsqu'on excite le solvant dans son premier niveau à l'aide d'un rayonnement ultra-violet, cet auteur admet qu'un transfert d'énergie benzène-$CHCl_3$ se produit à partir des niveaux élevés. Un tel

processus, dont l'existence a été mise en doute par LIPSKY [29], doit, s'il est confirmé, être très rapide pour pouvoir entrer en compétition avec la conversion interne et la dissociation.

Après conversion interne, l'énergie d'excitation correspondant à l'état S_1 des molécules de solvant est transmise au soluté. Le mécanisme de ce transfert - que l'on peut étudier séparément en excitant optiquement le solvant dans sa première bande d'absorption - a fait l'objet de nombreuses études et d'interprétations parfois contradictoires [30,31,32]. Les résultats obtenus ces dernières années au laboratoire de Physique des Rayonnements et d'Electronique Nucléaire [33], et confirmés ensuite par DUBOIS [34] et BIRKS [35], conduisent à envisager un mécanisme comportant deux étapes successives :

- la première consiste en un déplacement de l'énergie dans le solvant à la fois par transfert de l'excitation entre molécules voisines (phénomène de la "migration") et par diffusion brownienne des molécules excitées;

- la seconde correspond au passage de l'énergie sur le soluté.

Si cette description générale semble actuellement admise, la nature de certains des processus qu'elle implique reste encore controversée ou mal connue. C'est ainsi que la migration de l'énergie dans le solvant avait été attribuée par VOLTZ [27,33a], dans une première analyse, à une succession de transferts par résonance entre molécules voisines, le couplage entre celles-ci étant du type octopolaire ou par échange de charge. Dans cette théorie, toutefois, il n'était pas tenu compte de la présence d'excimères dans le solvant, et BIRKS [35] a suggéré depuis, que la formation et la dissociation très rapides de ces dimères transitoires (entre molécules excitées et non excitées de même espèce) pouvaient être à l'origine de ce phénomène.

Quant au passage sur le soluté, il peut se faire par l'un des mécanismes que nous avons décrits précédemment. On a montré ailleurs [33] que dans les scintillateurs liquides (solutions faiblement concentrées d'un composé organique fluorescent dans les solvants aromatiques), le transfert d'énergie sur le soluté se fait à distance ($R_o \approx 40$ Å), grâce à une interaction de résonance qui s'établit entre l'important dipôle de transition du soluté et celui (faible) du solvant.

Dans le cas de solutés pour lesquels un processus résonnant ne peut avoir lieu (absence de recouvrement des spectres), on peut envisager, à la suite des travaux de WEISS [24] et de MULLIKEN [25], un mécanisme de transfert reposant sur la formation d'un complexe par transfert de charge entre une molécule excitée et une de soluté. Si une telle hypothèse a déjà été proposée, en particulier par DURUP [36] pour expliquer les phénomènes de sensibilisation dans les solutions aromatiques, elle n'a par contre jamais été vérifiée.

Dans le cadre de l'étude consacrée, au laboratoire, au mécanisme de la radioluminescence des détecteurs à scintillateurs liquides et aux processus physico-chimiques qui prennent naissance dans les solutions aromatiques soumises à l'action des rayonnements ionisants, nous avons examiné plus particulièrement les trois points suivants :

- nature du processus non résonnant de transfert d'énergie entre les solvants aromatiques (benzène, toluène, p-xylène, mésitylène) et les dérivés chlorés du méthane (tétrachlorure de carbone et chloroforme);

- influence des excimères du solvant sur la migration de l'énergie et le transfert de celle-ci du solvant au soluté;

- mise en évidence et interprétation du processus de transfert à partir des niveaux élevés du solvant.

Le premier point fera l'objet du chapitre I de ce mémoire. Nous montrerons qu'une interaction peut s'établir entre molécules excitées et inhibitrices, se traduisant par la formation d'un complexe par transfert de charge et conduisant à l'extinction de la fluorescence des composés aromatiques.

Dans le second chapitre, nous examinerons la cinétique des réactions de formation et de dissociation des excimères dans les solvants aromatiques. Nous verrons ainsi, qu'à un instant donné, l'énergie d'excitation peut être localisée, soit sur une molécule de monomère, soit sur un excimère. Ce fait peut avoir des répercussions sur la migration de l'énergie dans le milieu et le déroulement des processus de transfert, comme nous l'indiquerons ensuite (chapitre III).

Dans le chapitre IV, nous nous servirons des conclusions déduites précédemment pour interpréter les phénomènes de photodissociation sensibilisée des dérivés chlorés du méthane par les solvants aromatiques. Nous compléterons de plus la description du mécanisme de l'interaction non résonnante qui s'établit entre ces molécules.

Le dernier chapitre enfin sera consacré à l'étude de la radiodissociation sensibilisée du tétrachlorure de carbone et du chloroforme. L'analyse des résultats nous permettra de montrer l'existence de processus de transfert mettant en jeu les niveaux d'excitation élevés des solvants aromatiques, dont nous proposerons une interprétation.

C H A P I T R E I

ROLE DES COMPLEXES PAR TRANSFERT DE CHARGE DANS LE MECANISME DE L'EXTINCTION DE LA FLUORESCENCE

Depuis les premiers travaux de WEISS [24] déjà cités, différents auteurs ont admis que l'extinction de la fluorescence des composés organiques implique la formation d'un complexe par transfert de charge entre molécules excitée et inhibitrice. C'est de cette manière, en effet, que WARE [37] explique l'extinction des composés aromatiques par l'oxygène gazeux, s'appuyant en cela sur une étude de MULLIKEN et TSUBOMURA [38] montrant l'existence de complexes par transfert de charge à l'état fondamental entre l'oxygène et plusieurs dérivés du benzène. Pour Mc GLYNN [39], de tels complexes, en favorisant la pénétration de l'orbitale de l'électron π excité dans le champ des noyaux de l'inhibiteur, peuvent être à

l'origine de couplages spin-orbite, et par conséquent de transitions singulet-triplet, lesquelles sont souvent responsables de l'extinction de la fluorescence [40]. LEONHARDT et WELLER [41] enfin, ont pu montrer que le processus de désactivation non radiative des molécules de pérylène par les amines impliquait le transfert d'un électron de ces dernières sur le composé fluorescent.

En ce qui concerne plus particulièrement les solutions aromatiques de dérivés halogénés du méthane, on ne possède pas encore de données précises sur l'intervention éventuelle des complexes par transfert de charge dans le mécanisme de l'extinction. Il est certes connu que les isomères du xylène, par exemple, forment des associations stables à l'état fondamental avec le tétrabromure de carbone [42] et, il en serait de même, selon ANDERSON et PRAUZNITZ [43], du benzène et du mésitylène. Par ailleurs, LEACH et LOPEZ-DELGADO [44] ont envisagé l'existence de complexes par transfert de charge entre les molécules excitées de certains solvants aromatiques et celles de tétrachlorure de carbone pour expliquer l'apparition d'anions CCl_4^- dans les solutions de ces composés congelées à 77°K et soumises à l'action d'un rayonnement ultra-violet de 254 nm. DURUP [36], enfin, a proposé, comme

une des causes possibles des phénomènes de sensibilisation et de protection apparaissant dans les solutions de tétrachlorure de carbone dans le cumène, un transfert intermoléculaire de l'énergie d'excitation résultant de la formation d'un complexe par transfert de charge entre le composé aromatique et le dérivé chloré.

Ces études montrent que la formation de tels complexes peut intervenir dans les processus d'extinction et de photodissociation sensibilisée. Nous nous sommes proposés de vérifier expérimentalement cette hypothèse dans le cas des solutions de dérivés chlorés du méthane dans les solvants aromatiques (benzène, toluène, p-xylène, mésitylène). Pour cela, nous avons tenté de mettre en évidence l'existence d'une corrélation entre l'importance du phénomène d'extinction et l'aptitude des composants (molécules excitées et inhibitrices) à former des complexes par transfert de charge. Afin d'obtenir des données expérimentales plus nombreuses et plus complètes, nous avons été amenés à étendre cette étude à d'autres composés fluorescents et inhibiteurs.

A. FORMATION DES COMPLEXES PAR TRANSFERT DE CHARGE

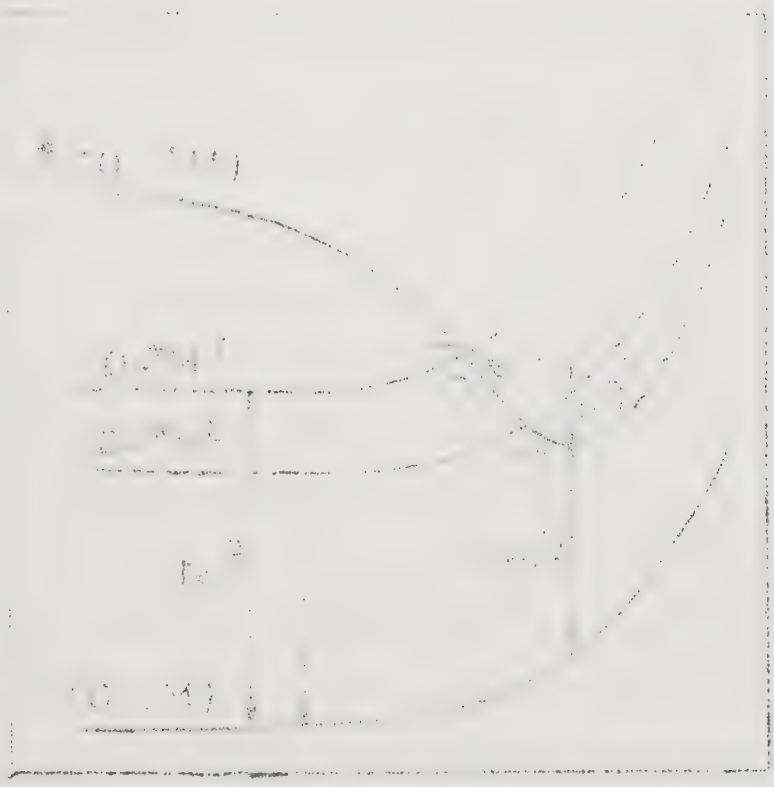
Rappelons qu'un complexe par transfert de charge (CTC) est un composé d'addition qui se forme entre deux molécules à la suite du passage d'un électron de l'une à l'autre. Les facteurs

déterminants de ce processus [25,45,46,47] sont, d'une part, l'énergie d'ionisation I_d de la molécule qui cède l'électron et, d'autre part, l'affinité électronique A_e de la molécule acceptrice. Ces deux quantités représentent en effet, respectivement l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un atome ou d'une molécule à l'état fondamental et celle libérée lorsqu'un électron libre vient occuper la première orbitale vide d'un atome ou d'une molécule neutre. Un tel complexe présente un niveau d'excitation électronique d'énergie E_{CT} donnée par la relation de MULLIKEN [46] :

$$E_{CT} = I_d - A_e - E_c \qquad (4)$$

où E_c représente l'énergie de l'interaction coulombienne entre les deux ions du complexe. E_{CT} peut être estimée expérimentalement pour de nombreux systèmes donneur-accepteur [45,47], grâce à l'apparition d'une bande caractéristique dans le spectre d'absorption.

Dans le cas particulier étudié ici, le transfert de charge aurait lieu entre deux molécules, l'une d'inhibiteur Q (jouant le rôle d'accepteur d'électron) et l'autre excitée (M^*) dans son premier état singulet d'énergie E_{S_1} ; l'énergie nécessaire pour ioniser cette dernière n'est donc pas I_d, mais $I_d - E_{S_1}$.



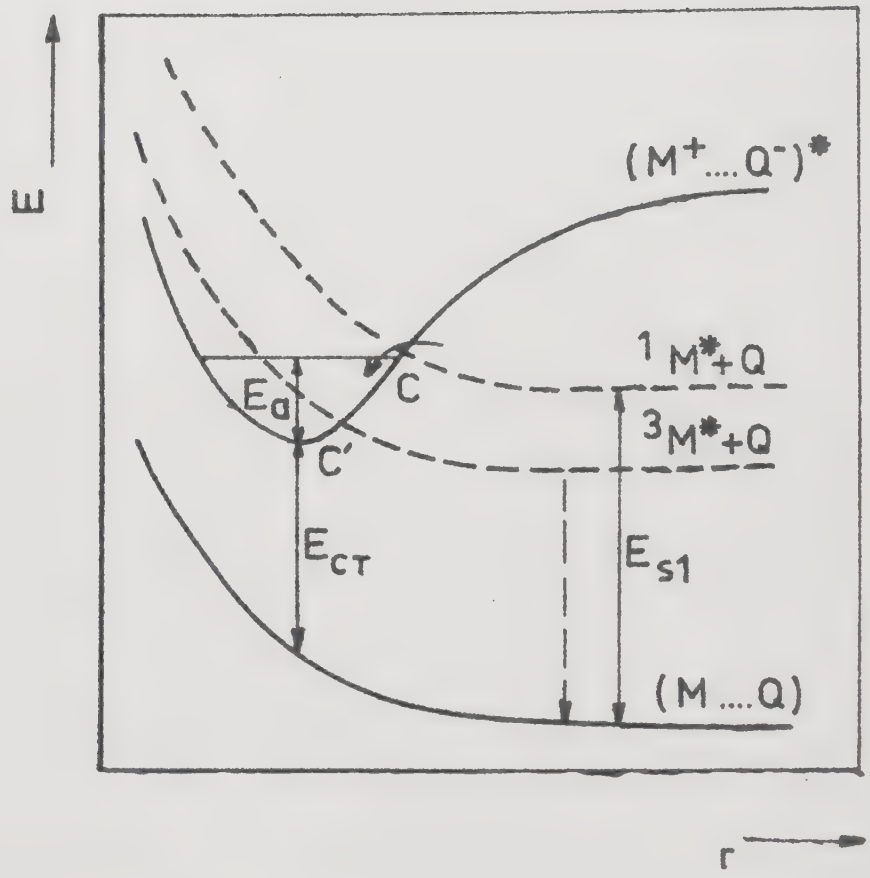


Diagramme d'énergie E

M : donneur, Q : accepteur d'électron

r : distance intermoléculaire

E_{S1} : énergie d'excitation électronique du donneur ($^1M^*$)

E_{CT} : énergie d'excitation du complexe par transfert de charge $(M^+ - Q^-)^*$

E_a : énergie d'activation

Figure 1

Le complexe se formera, en outre, directement dans son premier état excité, si l'énergie E_{CT} de celui-ci est inférieure à E_{S_1}, comme on le voit sur le diagramme (figure 1) représentant la variation de l'énergie potentielle du système M-Q, en fonction de la distance intermoléculaire r. Sur ce diagramme, les traits en pointillé se rapportent à l'ensemble M-Q non complexé, lorsque M^* se trouve dans son premier état singulet ($^1M^*$) ou triplet ($^3M^*$). Ces courbes peuvent croiser (points C et C') celle correspondant au premier état excité $(M^+Q^-)^*$ du complexe représenté par un trait plein. Le niveau fondamental de ce dernier a, d'autre part, été représenté comme n'étant pas attractif, car l'étude des spectres d'absorption des solutions M-Q n'a pas révélé la bande caractéristique des complexes par transfert de charge stables à l'état fondamental [25,47](*).

Remarquons que ce diagramme est analogue à celui proposé par MULLIKEN [46] pour expliquer l'origine des complexes par transfert de charge "de contact", lesquels, instables à l'état fondamental, ne se forment que si un couple M-Q transitoire (résultant d'une simple rencontre moléculaire) absorbe un photon d'énergie E_{CT}. L'analogie est évidente, également, avec le schéma employé couram-

(*) Notons à ce sujet que la formation de tels complexes dans les solutions de tétrachlorure de carbone dans le benzène et le mésitylène, qu'ANDERSON [43] semblait avoir mis en évidence par spectrophotométrie d'absorption, a été mise en doute depuis par HOOPER [49], à la suite d'une étude de ces solutions par résonance paramagnétique électronique.

ment pour rendre compte de la formation des excimères dans les solutions [48] ; ces dimères transitoires, qui proviennent de l'association de deux molécules de même espèce, ne sont, en effet, stables qu'à l'état excité.

L'examen de ce diagramme montre encore qu'après la formation de $(M^+-Q^-)^*$ et la dissipation de l'excès d'énergie de vibration E_a, au cours d'un choc avec les molécules voisines, l'énergie d'excitation se trouve piégée sur le complexe. L'efficacité de cette capture, et par conséquent l'efficacité de l'extinction de la fluorescence, dépend donc de la valeur de E_a, c'est-à-dire de la position du point d'intersection (C) par rapport au fond du puits de potentiel de l'état $(M^+ - Q^-)^*$. Ainsi, pour une molécule excitée donnée, d'énergie E_{S_1} déterminée, la probabilité de formation du complexe excité est d'autant plus grande que le niveau $(M^+ - Q^-)^*$ est plus bas. Il résulte de ces considérations, et de la relation (4) que, dans l'hypothèse envisagée, le processus de désactivation sera d'autant plus efficace :

- que l'énergie d'ionisation de la molécule excitée $(I_d - E_{S_1})$ est plus faible,
- et que l'affinité électronique A_e de l'accepteur est plus grande.

B. CINETIQUE DE LA REACTION DE DESACTIVATION

Le complexe excité (CTC)* dont la formation constituerait une étape de la réaction d'extinction, peut être considéré comme l'équivalent du "complexe activé ou état transitoire", défini par EYRING et coll. [50]. Cet auteur admet, en effet, qu'au cours d'une réaction chimique, les réactants (A et B) forment tout d'abord une combinaison transitoire activée (AB)*, qui évolue pour donner, soit les produits de la réaction, soit les composés initiaux. Selon cette théorie, la constante de vitesse k_{AB} d'une réaction peut être calculée, si l'on connait les "fonctions de partition" f_A et f_B des produits de départ et celle f_{AB} du complexe activé, à l'aide de la relation :

$$k_{AB} = K.f_{AB}/f_A.f_B$$

où K est de la forme $\chi \frac{kT}{h}$, χ désignant la probabilité d'évolution vers l'état final, k et h les constantes de Boltzmann et de Planck et T la température absolue [50,51].

Dans le cas de la réaction d'extinction :

$$M^* + Q \xrightarrow{k_c} (M^+Q^-)^*$$

la constante de vitesse k_c s'écrit donc :

$$k_c = K.f_{MQ}/f^*_M.f_Q$$

Si nous tenons compte du fait qu'une fonction de partition représente la probabilité exp $[-E_o/kT]$ de trouver un système dans un état d'énergie E_o telle que $E_o = \Sigma E_i$ (E_i représentant l'énergie cinétique - de translation, rotation ou vibration - et électronique), nous pouvons écrire, en n'explicitant que les termes d'énergie électronique :

$$f_{M^*} = K_{M^*} \exp [-E_{S_1}/kT)]$$

$$f_Q = K_Q$$

$$f_{MQ} = K_{MQ} \exp [-(I_d - A_e - E_c)/kT]$$

où K_{M^*} , K_Q et K_{MQ} sont des paramètres incluant l'influence de l'énergie cinétique : la constante cinétique k_c devient alors, en séparant les paramètres relatifs au donneur $(I_d - E_{S_1})$ et à l'accepteur (A_e) :

$$k_c = K' \exp [-(I_d - E_{S_1})/kT].\exp [A_e/kT] \exp [E_c/kT] \qquad (5)$$

avec : $K' = (K.K_{MQ})/(K_{M^*}.K_Q)$

Si l'on admet que K' varie peu d'un système à l'autre (K' ≈ constante) (*), on retrouve ici, la conclusion établie précédemment, à savoir que la constante de vitesse d'extinction k_c doit dépendre des quantités $I_d - E_{S_1}$ et A_e. Plus précisémment, on s'attend à ce que la variation de Log k_c en fonction de ces grandeurs soit linéaire, la pente des droites représentatives devant être égale à 1/kT. C'est ce que nous nous proposons d'examiner par la suite en déterminant, pour différents systèmes soluté fluorescent-inhibiteur, d'une part les valeurs de k_c et d'autre part celles de $I_d - E_{S_1}$ et de A_e.

C. CONDITIONS EXPERIMENTALES

1) Solutions étudiées

Notre analyse a porté sur trois séries de solutions dont la composition était la suivante :

(*) Cette approximation revient à considérer que, dans l'expression de la fonction de partition, la contribution des termes correspondant à l'énergie cinétique est à peu près la même quels que soient le donneur et l'accepteur.

Série	Solvant	Soluté fluorescent (donneur d'électron)	Inhibiteur (accepteur d'électron)
A	cyclohexane	solvant aromatique dilué	dérivé chloré du méthane
B	cyclohexane	composé de la série oxazole ou oxadiazole	CCl_4
C	toluène	toluène	dérivé (halogéné, soufré ou nitré) de la série aliphatique

Pour le choix de ces composés, nous avons tenu compte des travaux de MULLIKEN [46] et de HAYES et coll.[52] classant les substances organiques, respectivement en fonction de leur propriété donatrice ou acceptrice d'électrons, ou suivant leur aptitude à inhiber la fluorescence d'une solution.

Dans la première série (A), on a examiné l'effet des dérivés chlorés du méthane sur la fluorescence des solvants aroma-

tiques. Les renseignements fournis par cette première étude étant souvent imprécis, il s'est avéré nécessaire de compléter ce travail en examinant d'une manière plus systématique la variation de la constante de vitesse d'extinction k_c suivant la nature :

- du soluté fluorescent (série B) (influence du paramètre $I_d - E_{S1}$),
- du composé inhibiteur (série C) (influence du paramètre A_e).

Les différents produits utilisés, d'origine commerciale (*), sont indiqués dans les tableaux I,II et III. Leur pureté a été vérifiée par spectrophotométrie d'absorption et d'émission, et par chromatographie en phase gazeuse. Seuls le p-xylène et le mésitylène renfermaient une impureté, non identifiée, qui présentait une bande d'absorption située entre 280 et 310 nm et qui a pu être éliminée par passage sur une colonne d'alumine et de silice.

Les solutions étaient dégazées (par plusieurs cycles de pompage, après congélation par l'azote liquide et réchauffement) dans des ampoules en pyrex auxquelles étaient soudées des cuves prismatiques en quartz de qualité "Suprasil".

(*) Merck pour les solvants aromatiques, Prolabo pour les dérivés chlorés du méthane, Nuclear Enterprises pour les solutés fluorescents et Baker et Fluka pour les autres composés.

2) Détermination de la constante de vitesse k_c

Les valeurs des constantes de vitesse k_c ont été déterminées à l'aide des méthodes et techniques que nous décrivons en détail dans le chapitre suivant. Signalons ici qu'elles sont basées sur l'étude de la variation, avec la concentration en inhibiteur [Q] , d'une part de l'intensité de fluorescence I et d'autre part de la constante de temps τ de décroissance de la luminescence des solutions. On montre, en effet, que :

$$\frac{I_o}{I} = 1 + \tau_o k_c [Q]$$

et

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_o} + k_c [Q]$$

si I_o et τ_o sont respectivement l'intensité de fluorescence et la constante de temps en absence d'inhibiteur ([Q] = 0). Les valeurs de k_c peuvent donc être déduites des pentes des droites expérimentales dont on donne des exemples au chapitre III (figures 10 et 11).

La longueur d'onde du rayonnement incident était choisie de manière à exciter les molécules fluorescentes dans leur premier

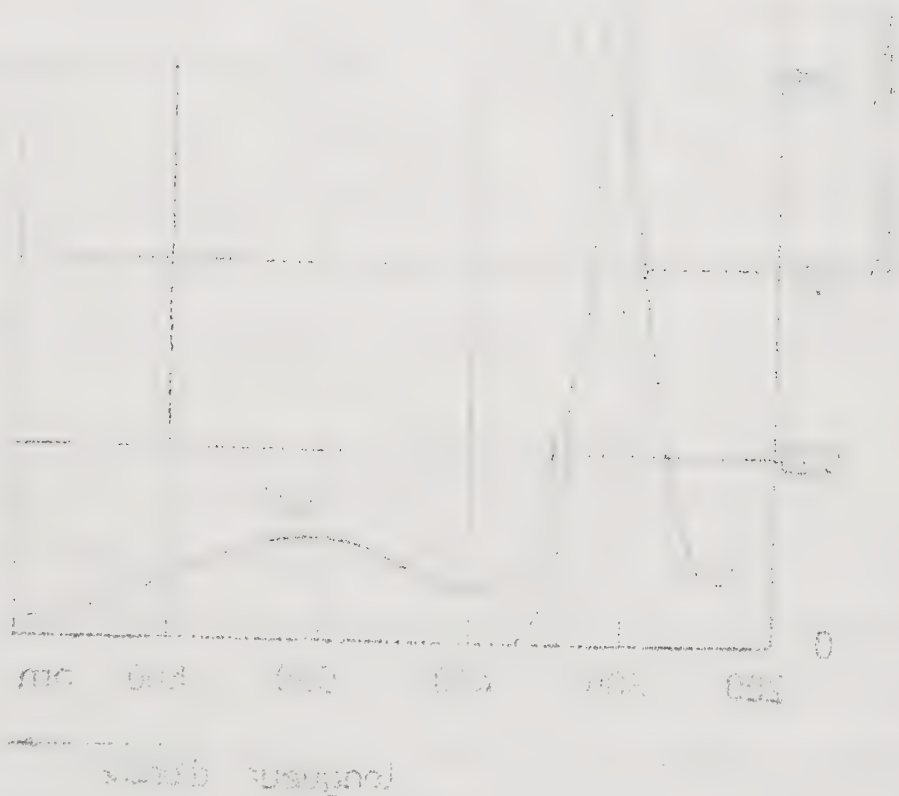
état singulet, soit 254 nm pour les solvants aromatiques et 310 nm pour les différents solutés.

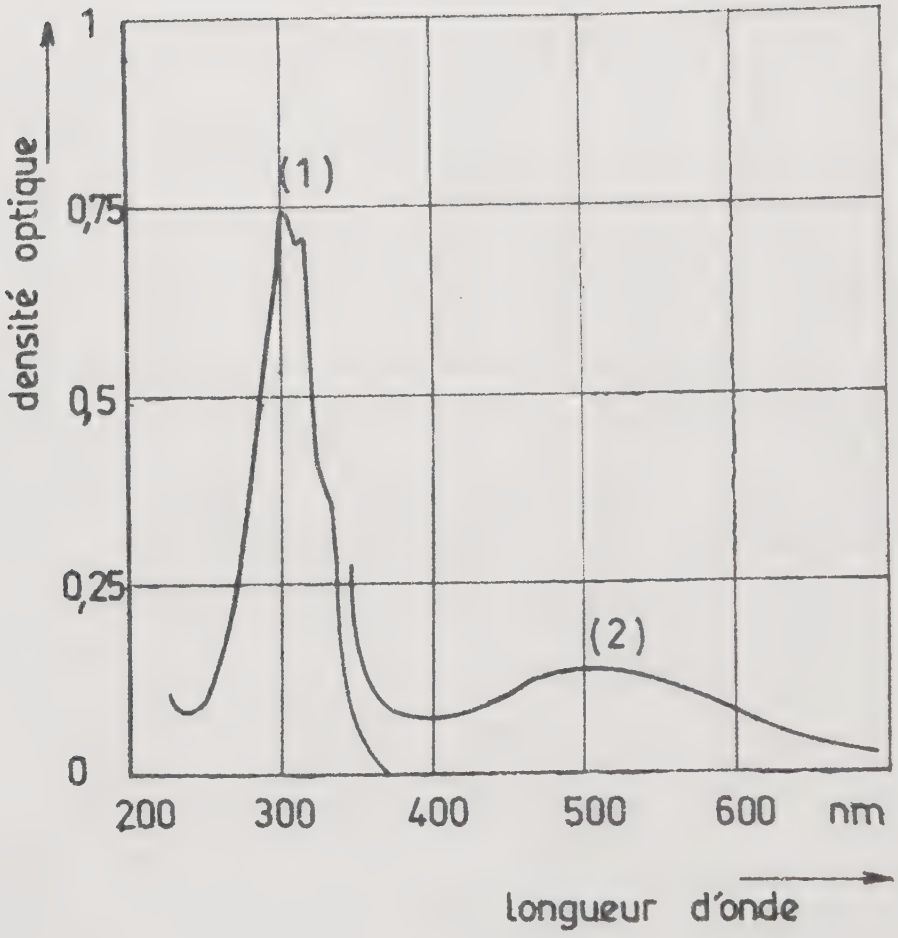
3) Détermination des énergies d'excitation et d'ionisation

L'énergie d'ionisation (I_d) et celle du premier niveau d'excitation du donneur (E_{S_1}) ont été mesurées par spectrophotométrie d'absorption. On déduit E_{S_1} de la longueur d'onde de la transition O-O de la première bande des composés, et on évalue I_d à l'aide d'une technique préconisée par FOSTER [53], BRIEGLEB [54] et BECKER [55], qui met à profit l'apparition d'une bande dans le spectre d'absorption tracé en présence de p-chloranile, due à l'absorption d'un photon par le complexe par transfert de charge formé entre la substance et le p-chloranile (accepteur fort) ; sa position dans le spectre permet de déterminer l'énergie E_{CT} de la transition et de calculer ensuite I_d en utilisant la relation empirique [54,55] :

$$E_{CT} = I_d - C_1 + C_2/(I_d - C_1)$$

où C_1 et C_2 sont des constantes expérimentales respectivement éga-





Spectres d'absorption de PPO en solution dans le cyclohexane
- (1) en absence (2) en présence de p.chloranile.

Figure 2

les à 5,7 et 0,44 [54] ou 5,85 et 0,58 [55] (*).

Les spectres d'absorption des produits, en solution dans le cyclohexane, ont été tracés à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman DK 2A. A titre d'exemple on a représenté sur la figure 2 les spectres du diphényl-oxazole (PPO) obtenus en absence et en présence de p-chloranile; on observe, dans ce dernier cas, la bande du complexe par transfert de charge située aux environs de 500 nm.

4) Détermination de l'affinité électronique (A_e)

Les données sur les affinités électroniques, trouvées dans la littérature, sont fragmentaires et peu concordantes en général. Ceci provient du fait que les méthodes de détermination de cette grandeur sont encore peu sûres. Les plus couramment employées sont celles mettant à profit les phénomènes d'attachement électronique en phase gazeuse et la polarographie. Nous avons utilisé cette dernière technique, en nous inspirant des indications pratiques fournies par MACCOL [57] et PEOVER [58]. Les potentiels de demi-onde de réduction $E_{1/2}$ que l'on détermine par polarographie sont liés aux affinités électroniques par la relation [57] :

(*) Ces deux couples de constantes conduisent à des valeurs de I_d très voisines, les différences n'excèdant jamais 2 % [56].

$$E_{1/2} = A_e - \Delta F - C \qquad (6)$$

dans laquelle C est une constante qui dépend des conditions expérimentales et ΔF la différence entre les énergies de solvatation de l'anion et de la molécule neutre. La valeur de ΔF varie avec la nature du solvant et de la substance dissoute ; elle est difficilement accessible à l'expérience (ce qui explique sans doute le désaccord entre les valeurs de A_e déjà publiées). Toutefois comme l'a vérifié, par exemple, BRIEGLEB [54] dans le cas de composés aromatiques à noyaux condensés - on peut admettre que, pour des molécules de structure voisine, la quantité ΔF est approximativement constante, de sorte que la relation (6) peut s'écrire :

$$E_{1/2} \approx A_e - C' \qquad (\text{avec : } C' = \Delta F + C)$$

Il n'est pas possible de déterminer, par polarographie, la valeur absolue de l'affinité électronique, mais on peut estimer les variations de cette grandeur dans le cas de molécules de structure analogue en solution dans un même solvant.

Le dispositif utilisé était un polarographe (Taccussel) à trois électrodes (cathode à goutte de mercure, anode au mercure et électrode de référence au calomel saturé). L'électrolyte de

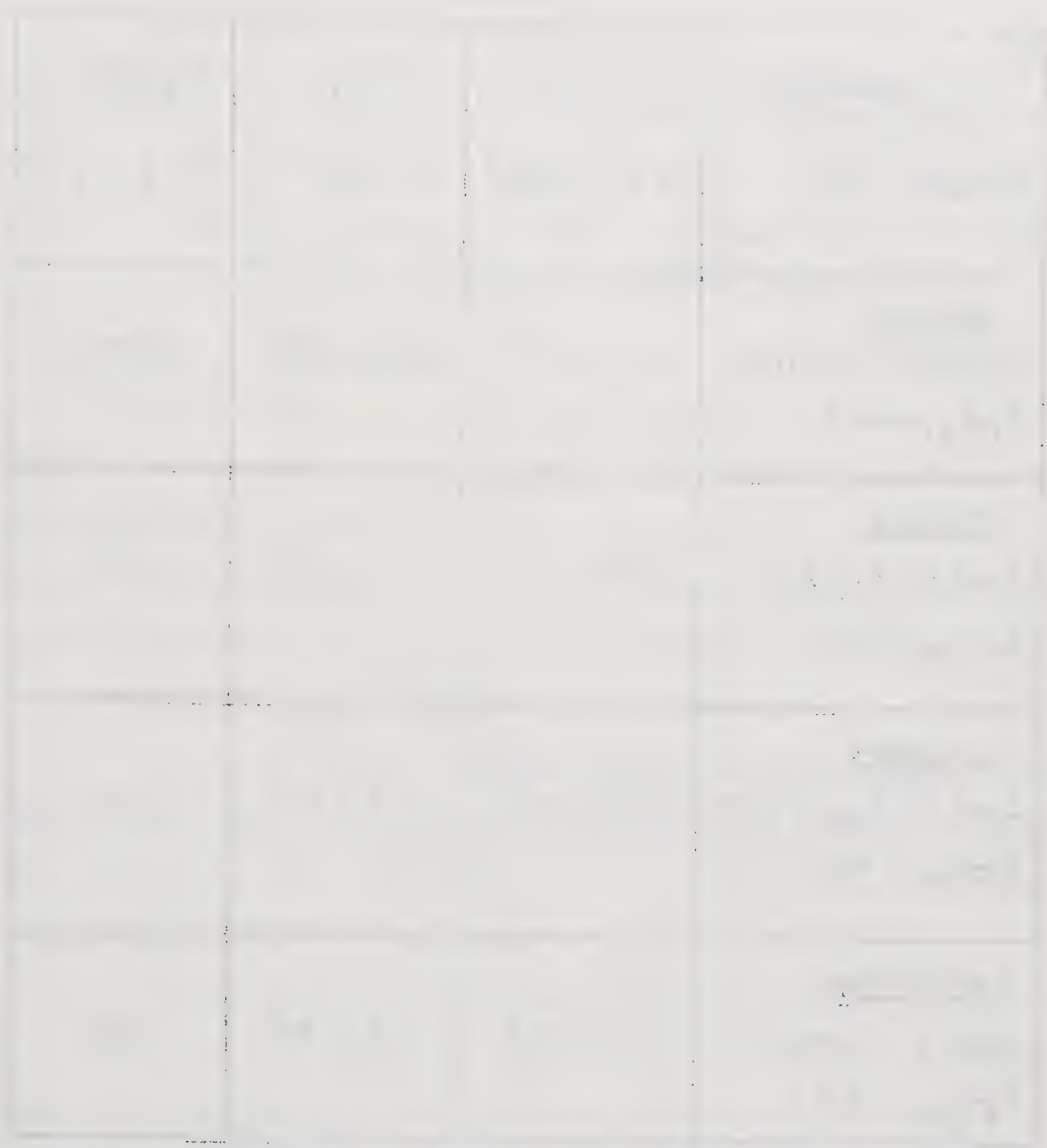


TABLEAU I

Inhibiteur / Solvant	CCl_4 A = $1,2 \times 10^4$	$CH\,Cl_3$ A = 8×10^2	$CH_2\,Cl_2$ A = 3
Benzène I_d=9,25 E_{S1}=4,66 $I_d - E_{S1}$ = 4,6	$4,5 \times 10^9$	$0,05 \times 10^9$	$< 10^7$
Toluène I_d=8,8 E_{S1}=4,62 $I_d - E_{S1}$ = 4,2	$8,0 \times 10^9$	$0,1 \times 10^9$	$< 10^7$
p.Xylène I_d=8,5 E_{S1} = 4,52 $I_d - E_{S1}$ = 4,0	$9,1 \times 10^9$	$0,4 \times 10^9$	$< 10^7$
Mésitylène I_d=8,5 E_{S1}=4,55 $I_d - E_{S1}$ = 3,9	$7,0 \times 10^9$	$0,2 \times 10^9$	$< 10^7$

Constantes de vitesse d'extinction k_c (en $M^{-1}s^{-1}$) pour des solutions diluées dans le cyclohexane

I_d = énergie d'ionisation (eV) d'après BRIEGLEB [54]

E_{S1}= énergie d'excitation (eV) du premier niveau singulet

A = affinité électronique relative à celle du méthane monochloré, d'après FIQUET-FAYARD [60].

base était une solution à 0,1 N d'iodure de tétraéthylammonium dans du diméthylformamide. Ce dernier était au préalable déshydraté par un séjour prolongé en contact de sulfate de magnésium, suivi d'une distillation sous pression réduite [59].

D. RESULTATS ET DISCUSSION

Les tableaux I , II et III présentent les valeurs expérimentales de la constante cinétique d'extinction k_c pour les divers systèmes étudiés, ainsi que celles du paramètre caractéristique de chacun des constituants : $(I_d - E_{S_1})$, énergie d'ionisation des molécules fluorescentes excitées, et A (affinité électronique relative) ou $E_{1/2}$ (potentiel de réduction) des inhibiteurs.

1) Dans le cas de l'extinction de la fluorescence des solvants aromatiques par les dérivés halogénés du méthane (tableau I) nous constatons que, conformément à l'hypothèse de la formation d'un complexe par transfert de charge :

a) pour un inhibiteur donné (CCl_4 ou $CHCl_3$), la constante de vitesse est d'autant plus grande que la valeur de $(I_d - E_{S_1})$ du composé fluorescent est plus faible. Ceci n'est pas vérifié pour le mésitylène, en raison sans doute de la présence des trois groupes méthyle qui doivent gêner la formation du complexe par empêchement

TABLEAU II

Solutés	I_d (eV)	E_{S1} (eV)	$I_d - E_{S1}$ (eV)	k_c (10^9 $M^{-1}s^{-1}$)
para-terphényle (TP)	8,04	3,9	4,14	7,0
Série oxazole phényl-5 cyclohexyl-2 oxazole-1,3 (CPO)	8,06	4,26	3,80	12,0
diphényl-2,5 oxazole-1,3 (PPO)	7,99	3,72	4,27	1,5
di(4-biphényl)-2,5 oxazole-1,3 (BBO)	7,80	3,42	4,38	0,17
β naphtyl-2 phényl-5 oxazole-1,3 (βNPO)	7,94	3,54	4,40	0,88
α naphtyl-2 phényl-5 oxazole-1,3 (αNPO)	7,85	3,40	4,45	0,08
p.biphénylyl-2 phényl-5 oxazole-1,3 (BPO)	7,98	3,52	4,46	1,3

TABLEAU II (suite)

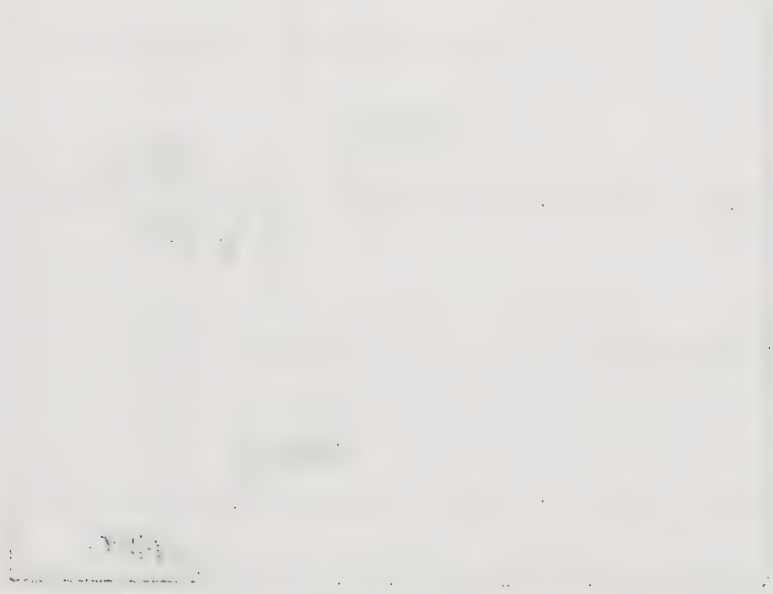
Solutés	I_d (eV)	E_{S1} (eV)	$I_d - E_{S1}$ (eV)	k_c (10^9 $M^{-1}s^{-1}$)
Série oxadiazole				
di(1,1 biphénylyl-4)-2,5 oxadiazole-1,3,4 (BBD)	8,10	~3,5	~4,6	<0,01
di(1-naphtyl)-2,5 oxadiazole-1,3,4 (αNND)	8,15	3,44	4,71	<0,01
diphényl-2,5 oxadiazole-1,3,4 (PPD)	9,08	4,0	5,08	0,07
phényl-2 furyl-5 oxadiazole-1,3,4 (PFD)	8,98	3,90	5,08	0,2
α naphtyl-2 phényl-5 oxadiazole-1,3,4 (αNPD)	8,55	3,44	5,11	<0,01
phényl-2 p.biphénylyl-5 oxadiazole-1,3,4 (PBD)	9,04	~3,8	~5,2	0,03

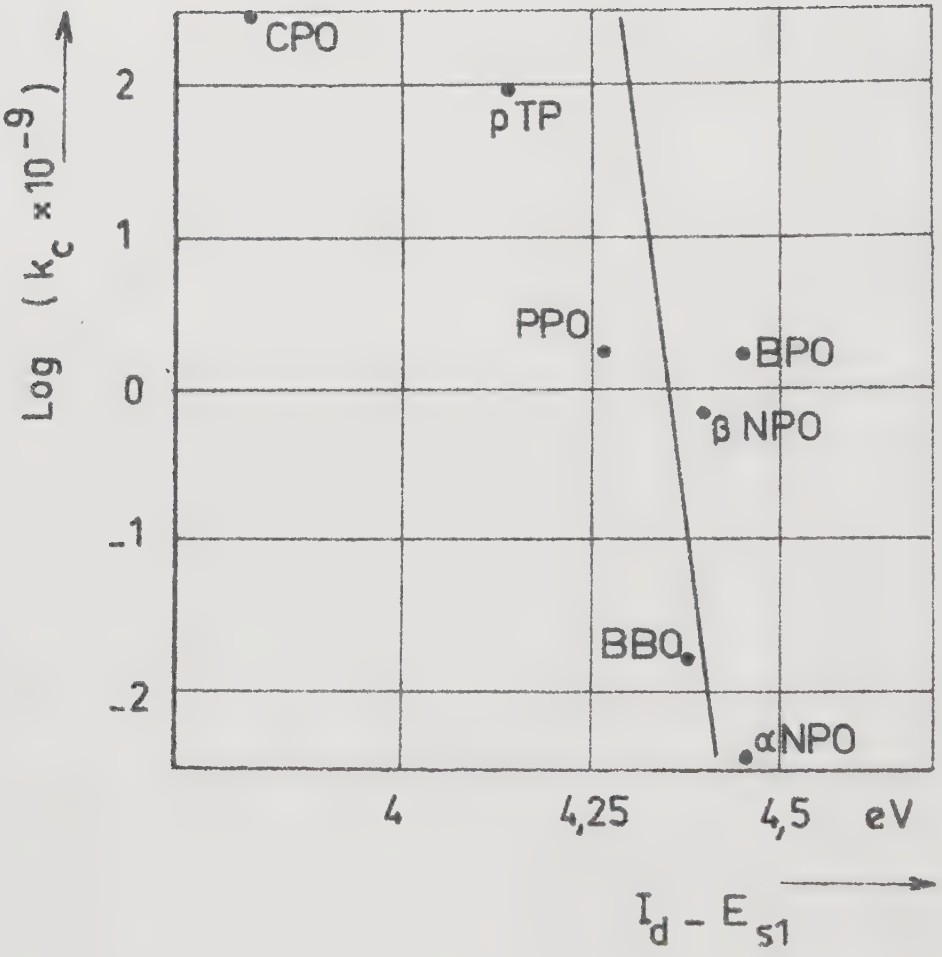
Constante d'extinction k_c de la fluorescence de divers solutés, par le tétrachlorure de carbone, en solution dans le cyclohexane.

stérique ; les valeurs de k_c pour CH_2Cl_2 sont trop faibles pour que l'on puisse observer une variation ;

b) pour un solvant aromatique donné, la constante cinétique varie dans le même sens que l'affinité électronique de l'inhibiteur. Bien que la corrélation entre k_c et A_e soit nette, il n'est cependant pas possible de l'exploiter de façon quantitative puisqu'on ignore les valeurs absolues de l'affinité électronique. Ces résultats permettent toutefois d'expliquer le fait, connu mais non interprété [28], que le pouvoir inhibiteur du tétrachlorure de carbone est plus grand que celui du chloroforme : l'affinité électronique du premier composé étant plus élevée que celle du second, la formation du complexe avec les molécules excitées - et par suite la désactivation de celles-ci - sera plus efficace avec CCl_4 qu'avec $CHCl_3$.

2) Si l'on examine maintenant (tableau II) l'extinction de la fluorescence des solutés par le tétrachlorure de carbone on remarque (dernière colonne) que d'une manière générale, les dérivés appartenant à la série oxazole sont beaucoup plus sensibles à l'action de l'inhibiteur que les composés de la série oxadiazole. Ceci s'explique bien si l'on admet la formation d'un complexe par trans-





Variation de la constante cinétique d'extinction k_c en fonction de l'énergie d'ionisation (I_d-E_{S_1}) des molécules excitées (inhibiteur : CCl_4, solvant : cyclohexane)

• points expérimentaux (voir tableau II)

— droite de pente - 1/kT

Figure 3

TABLEAU III

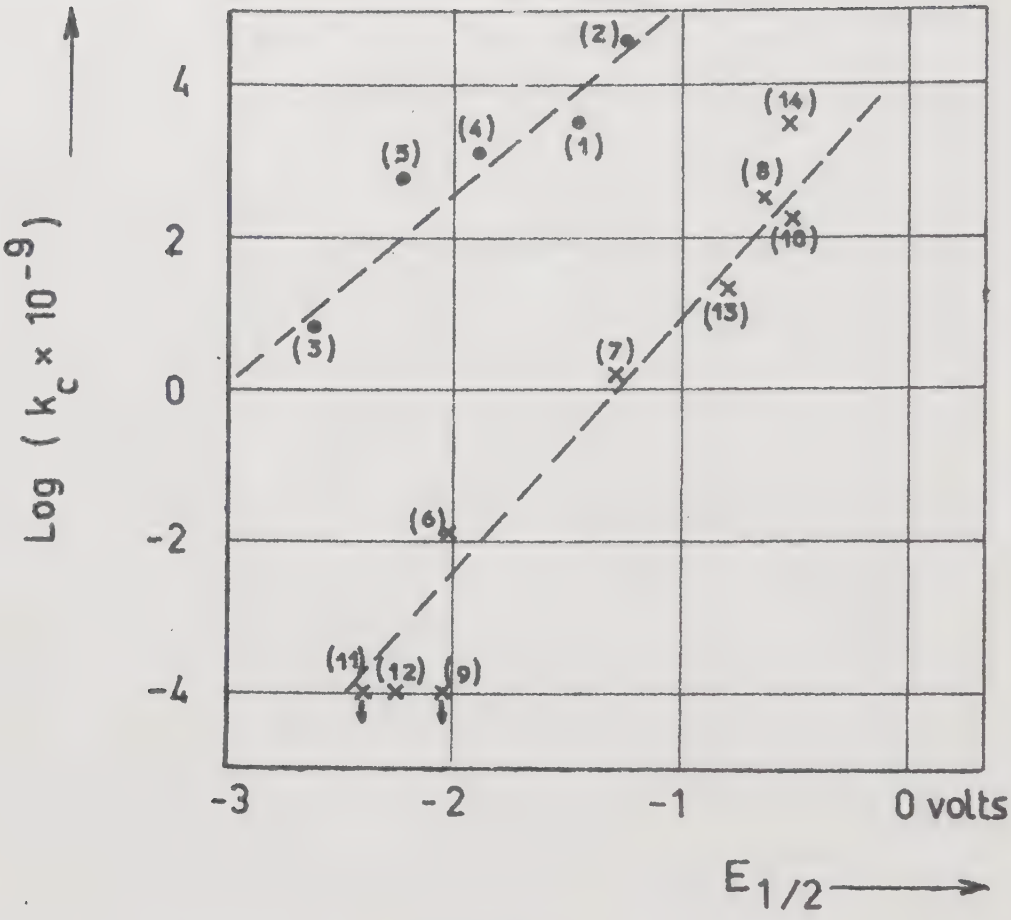
Inhibiteur	$E_{1/2}$ (volts)	$k_c (10^9 M^{-1} s^{-1})$
monochloracétate d'éthyle	- 2,04	0,15
dichloracétate d'éthyle	- 1,34	1,29
trichloracétate d'éthyle	- 0,62	13,3
cyanure d'allyle	- 2,37	< 0,01
chlorure d'allyle	- 2,27	0,01
bromure d'allyle	- 0,72	4,24
iodure d'allyle	- 0,69	41,0
chlorure de propyne	- 2,04	< 0,01
bromure de propyne	- 0,54	10,8
nitrométhane	- 1,46	33,0
tétranitrométhane	- 1,35	106,0
méthylthiométhane	- 2,6	2,51
isothiocyanate d'éthyle	- 2,21	17,6
méthyldithiométhane	- 1,86	23,4

Constante d'extinction k_c de la fluorescence du toluène non dilué en présence de divers inhibiteurs.

fert de charge, puisque l'énergie d'ionisation (I_d-E_{S1}) des premiers est généralement plus faible que celle des seconds (3° colonne du tableau). De plus, à l'intérieur de la famille des oxazoles, la valeur de k_c varie en sens inverse de celle de (I_d-E_{S1}); pour les oxadiazoles, l'imprécision sur k_c est trop grande pour permettre de conclure.

Pour examiner si la relation (5) était vérifiée, on a reporté sur la figure 3 le logarithme de k_c en fonction de l'énergie d'ionisation (I_d-E_{S1}) du p-terphényle et des composés oxazoles, et tracé une droite de pente égale à -1/kT. Il apparaît que la plupart des points expérimentaux se répartissent approximativement autour de la droite théorique. En ce qui concerne CPO toutefois, on observe un écart très net, ce qui montre que l'énergie d'ionisation (I_D-E_{S1}) et l'affinité électronique (A_e) ne sont pas les seuls paramètres à prendre en considération, et que d'autres facteurs - tels que l'énergie d'interaction coulombienne E_c entre les deux ions ou les empêchements stériques - peuvent avoir une influence importante.

3) Le tableau III enfin, présente les résultats du dernier groupe d'expériences, consacré à l'extinction de la fluorescence



Variation de la constante d'extinction k_c de la fluorescence du toluène en fonction du potentiel de demi-onde de réduction $E_{1/2}$ de divers inhibiteurs (tableau III):

- • (1) et (2) : nitro et tétranitrométhane
  (3) et (4) : méthylthio et méthyldithiométhane
  (5) : isothiocyanate d'éthyle
- X (6), (7) et (8) : mono, di et trichloracétate d'éthyle
  (9) et (10) : chlorure et bromure de propyne
  (11), (12), (13) et (14) : cyanure, chlorure, bromure et iodure d'éthyle

Figure 4

du toluène par différents inhibiteurs appartenant à plusieurs séries chimiques (chloracétates d'éthyle, halogénures d'allyle, etc...). On constate qu'à l'intérieur d'une même série de composés, la valeur de la constante de vitesse k_c varie dans le même sens que le potentiel de réduction $E_{1/2}$ (c'est-à-dire que l'affinité électronique) de l'inhibiteur, observation en accord avec l'hypothèse de la formation d'un complexe par transfert de charge.

La figure 4 montre de plus, que les points représentant Log k_c en fonction de $E_{1/2}$ se répartissent, pour des composés de structure analogue, sensiblement autour de droites de pentes positives, comme le prévoit la relation (5). Le fait que l'on obtienne, pour les divers groupes d'inhibiteurs, des courbes distinctes peut être attribué à différents phénomènes :

- comme précédemment, à des différences d'énergie d'interaction coulombienne entre le toluène et les divers types d'ions négatifs ;
- à des différences d'empêchement stérique, pour des molécules parfois très dissemblables (nitrométhane et trichloracétate d'éthyle, par exemple) ;
- enfin, à des variations du facteur ΔF (relation 6) avec la nature de la molécule inhibitrice, auquel cas des inhibiteurs de même

affinité électronique présenteront des potentiels de réduction différents. Notons, à ce propos, qu'il n'est pas possible de vérifier que la pente des droites de la figure 4 est égale à 1/kT, puisqu'on ignore la valeur absolue de l'affinité électronique.

E. CONCLUSION

Ces différents résultats manquent souvent de rigueur en raison de l'incertitude des méthodes utilisées négligeant notamment l'influence des facteurs stériques et les variations d'énergie coulombienne E_c entre les couples M^+-Q^- et ignorant l'importance de l'énergie de solvatation dans $E_{1/2}$. Ils forment néanmoins un ensemble d'indices assez cohérents qui nous amènent à conclure que, pour les systèmes examinés dans cette étude, le mécanisme de l'extinction de la fluorescence comporte une étape intermédiaire au cours de laquelle se forme un complexe par transfert de charge entre la molécule excitée et celle d'inhibiteur. Pour rendre compte de façon complète du phénomène d'extinction, il reste cependant à discuter encore du mode de désactivation de ce complexe. L'examen de la figure 1 montre que deux processus, au moins, sont possibles :

-le passage de l'énergie d'excitation du complexe sur un niveau correspondant à un état triplet ($^3M^*$) de la molécule aromatique. Un tel processus, interdit en principe (conversion de spin), pourrait être ici rendu possible par les couplages spin-orbite résultant, soit de la formation du complexe lui-même, comme l'admet WARE [37], soit de la présence d'atomes de numéro atomique élevé dans la molécule d'inhibiteur, selon Mc GLYNN [39] et KASHA [40].
- la transition vers l'état fondamental, avec dissociation du complexe, l' énergie d'excitation E_{CT} étant dissipée par émission d'un photon - ce processus, connu pour d'autres systèmes [47,61], n'a pas pu être mis en évidence avec les composés étudiés ici -, ou par conversion en énergie cinétique communiquée aux constituants (M et Q) du complexe.

Pour rendre compte des phénomènes de photodécomposition sensibilisée du tétrachlorure de carbone constatés par KALLMANN-OSTER [28], il faut également envisager une troisième possibilité : la dissociation de l'une des molécules M ou Q. Nous étudierons ce dernier processus plus en détail au cours du chapitre IV, consacré à la photolyse des solutions aromatiques.

C H A P I T R E II

ETUDE CINETIQUE DE LA FORMATION DES EXCIMERES DANS LES SOLVANTS AROMATIQUES

Dans un travail antérieur [33] effectué au laboratoire sur le mécanisme du transfert d'énergie dans les solutions aromatiques, l'intervention des excimères du solvant n'avait pas été prise en considération. Pour compléter cette étude et examiner le rôle joué par ces espèces excitées, il convenait au préalable d'en préciser les propriétés essentielles : c'est le but que nous nous fixerons au cours de ce chapitre.

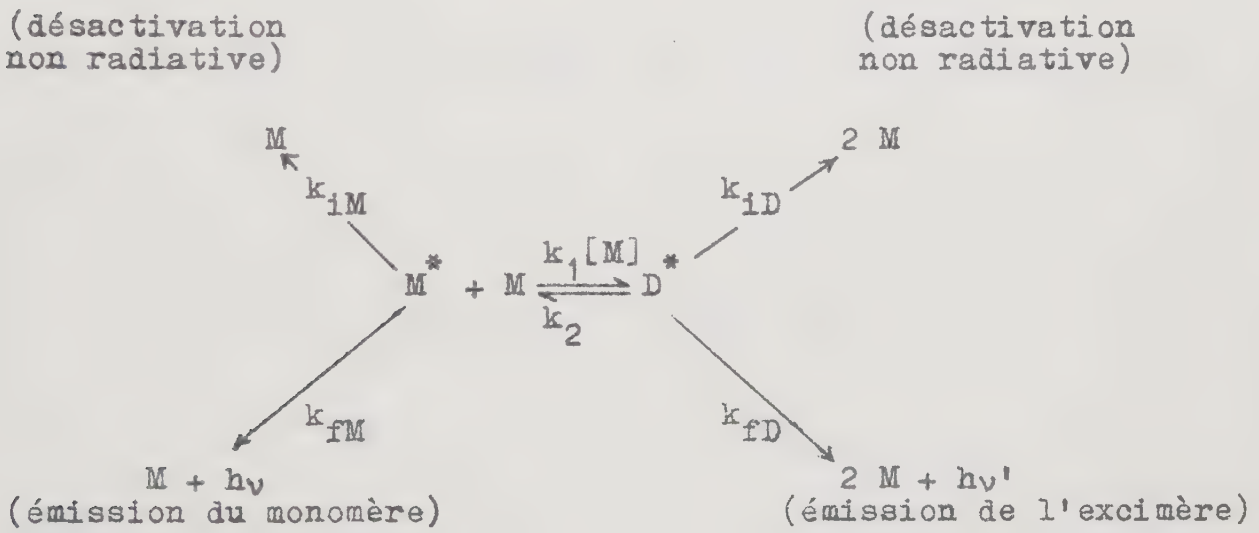
Rappelons que, d'une manière générale, les dimères transitoires résultent de l'association de deux molécules identiques, l'une excitée, l'autre à l'état fondamental; ils sont caractérisés par un niveau d'énergie plus bas que le premier état singulet du monomère et par une durée de vie

différente. Leur présence se manifeste donc par l'apparition d'une nouvelle bande dans le spectre de fluorescence et d'une seconde composante dans la courbe de déclin de l'émission.

Depuis leur mise en évidence, par IVANOVA [62], les excimères des solvants aromatiques ont fait l'objet de plusieurs travaux. BIRKS [63], BRAGA [64] et TANIELIAN [65], notamment, se sont attachés à en déterminer les propriétés spectrales et à évaluer les constantes cinétiques de leur formation et de leur dissociation. Toutefois, pour exploiter leurs résultats, obtenus par des mesures d'intensité de fluorescence uniquement, ces auteurs ont utilisé les valeurs des durées de vie publiées par IVANOVA [62], lesquelles, d'après les résultats de BERLMAN [66] et les nôtres [67], sont notablement trop faibles (cf. tableau IV). Les données dont on pouvait disposer s'avérant ainsi très incertaines, il était indispensable d'effectuer une nouvelle étude cinétique de ces excimères, en analysant les caractéristiques (intensité et constante de déclin) de la fluorescence des solvants aromatiques et leur variation en fonction de la dilution par un solvant inerte.

A. EQUATIONS CINETIQUES.

Les principaux processus qui ont lieu dans une solution d'un composé M absorbant seul le rayonnement incident, peuvent être représentés par le schéma classique :



où D^* désigne l'excimère, hν et hν' l'énergie des photons émis par le monomère et le dimère respectivement, les lettres k les constantes de vitesse des différents processus envisagés et [M] la concentration en monomère.

Si l'on désigne par N_o le taux de formation des molécules

excitées par la radiation incidente, ce schéma conduit aux équations cinétiques suivantes :

$$d[M^*]/dt = - (k_M + k_1[M])\ [M^*] + k_2\ [D^*] + N_o \qquad (8)$$

et

$$d[D^*]/dt = - (k_D + k_2)\ [D^*] + k_1\ [M][M^*] \qquad (9)$$

avec $k_M = k_{fM} + k_{iM}$

$$k_D = k_{fD} + k_{iD}$$

On établit alors la relation donnant, en régime stationnaire, la variation de l'intensité de fluorescence globale I en fonction de la concentration en monomère.

En effet, si I_M et I_D sont respectivement les intensités d'émission du monomère et de l'excimère, on a :

$$I = I_M + I_D = k_{fM}[M^*] + k_{fD}[D^*]$$

soit $$I = \frac{N_o}{k_M(k_D+k_2)+k_D k_1[M]} [k_{fM}(k_D+k_2)+k_{fD}k_1k_2[M]]$$

en remplaçant $[M^*]$ et $[D^*]$ par leurs expressions tirées de (8) et (9) . En désignant par I_o l'intensité de fluorescence extrapolée pour une concentration nulle ($[M] = 0$), il vient :

$$I_o/I = \frac{k_{fM}}{k_M} \cdot \frac{k_M(k_D+k_2)+k_D k_1[M]}{k_{fM}(k_D+k_2)+k_{fD}k_1k_2[M]} \qquad (10)$$

Lorsqu'on ne considère que l'émission du monomère, cette expression se simplifie et devient :

$$I_o/I_M = 1 + \frac{k_D\, k_1\, [M]}{k_M(k_D + k_2)} \qquad (11)$$

La relation donnant la décroissance de l'intensité de fluorescence globale I(t) en fonction du temps s'obtient en résolvant le système d'équations (8) (*) et (9) qui conduit à :

$$\frac{d^2[M^*]}{dt^2} + (k_M + k_1[M] + k_D + k_2)\frac{d[M^*]}{dt} + \left[(k_M + k_1[M])(k_D + k_2) - k_1 k_2 [M]\right][M^*] = 0$$

Les solutions de cette équation sont de la forme :

$$[M^*](t) = C_1 e^{x_1 t} + C_2 e^{x_2 t} \qquad (12)$$

(*) En régime impulsionnel $N_o = 0$

avec

$$x_{1,2} = -\frac{1}{2}\left[(k_M+k_1[M]+k_D+k_2) \pm \left\{ [k_M+k_1[M]+k_D+k_2]^2 - 4\left[(k_M+k_1[M])(k_D+k_2) - k_1k_2[M] \right] \right\}^{1/2} \right]$$

Les constantes C_1 et C_2 se déterminent en tenant compte des conditions à l'origine :

$$[M^*](t) = [M^*]_o \quad \text{et} \quad [D^*](t) = 0 \quad \text{pour } t = 0$$

On établit ensuite l'expression de $[D^*](t)$ en portant (12) dans (8). Compte tenu du fait que $I(t) = k_{fM}[M^*](t)+k_{fD}[D^*](t)$ il vient finalement [63,64] :

$$I(t) = \frac{N}{1/\theta-1/\theta'} \left(Ae^{-t/\theta} + Be^{-t/\theta'}\right) \qquad (13)$$

avec

$$A = k_{fM}(k_M+k_1[M]-1/\theta') + k_{fD}k_1[M]$$

$$B = k_{fM}(1/\theta-k_M-k_1[M]) - k_{fD}k_1[M]$$

$$1/\theta = 1/2\left[k_M+k_1[M]+k_D+k_2+\left\{[k_M+k_1[M]-(k_D+k_2)]^2+4k_1k_2[M]\right\}^{1/2}\right]$$

$$1/\theta' = 1/2\left[k_M+k_1[M]+k_D+k_2-\left\{[k_M+k_1[M]-(k_D+k_2)]^2+4k_1k_2[M]\right\}^{1/2}\right] \quad (14)$$

N étant une constante dont la valeur dépend de l'intensité de la **radiation** excitatrice et de l'appareillage utilisé.

Dans son étude cinétique des excimères dans les solvants aromatiques, BRAGA [64] avait été conduit à admettre que la vitesse de dissociation k_2 des excimères est très supérieure aux vitesses des autres processus :

$$k_2 \gg k_M \text{ et } k_D \quad (15)$$

Dans ces conditions, l'expression (14) se réduit à :

$$1/\theta \approx \frac{k_M+k_D \cdot k_1[M]/k_2}{1 + k_1[M]/k_2} = k_M \frac{1 + \frac{k_D}{k_M} \cdot \frac{k_1}{k_2}[M]}{1 + k_1[M]/k_2} \quad (16)$$

et $1/\theta' \approx k_1[M] + k_2$ (17)

soit : $1/\theta' >> 1/\theta$

La relation donnant l'intensité de fluorescence du monomère en régime stationnaire se simplifie également et devient :

$$I_o/I_M \simeq 1 + \frac{k_D}{k_M} \cdot \frac{k_1}{k_2} [M] \qquad (18)$$

Pour la détermination des différentes constantes cinétiques, on note que $k_M = 1/\theta$ lorsque la concentration en monomère tend vers zéro (relation 16); k_D peut être estimé en choisissant une concentration en monomère $[M]_{1/2}$ telle que $I_o/I_M = 2$, l'expression précédente (18) s'écrivant alors :

$$k_M/k_D = \frac{k_1}{k_2} [M]_{1/2} \qquad (19)$$

On en déduit en tenant compte de (16) :

$$k_D = \frac{k_M}{2k_M\theta_{1/2} - 1}$$

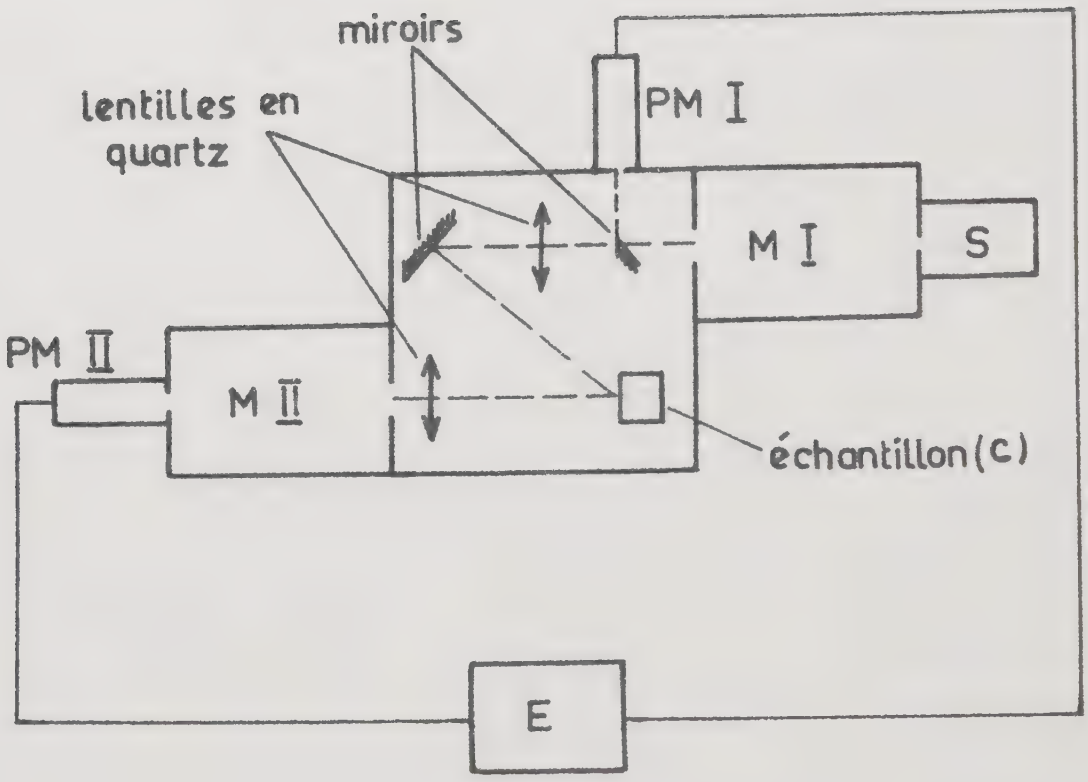
si $\theta_{1/2}$ est la valeur de la constante de temps θ correspondant à la concentration $[M]_{1/2}$.

Connaissant ainsi k_M, k_D et $[M]_{1/2}$, on tire k_1/k_2 de la relation (19) et $k_1[M] + k_2$ de la relation (16).

B. CONDITIONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

Pour vérifier le schéma cinétique et évaluer les constantes cinétiques, il fallait déterminer l'intensité et les constantes de déclin de la fluorescence du benzène et de ses dérivés méthylés (toluène, p-xylène, mésitylène), à différentes dilutions dans un solvant optiquement inerte.

Les solutions à concentration variable ($[M] \geq 5.10^{-2}$ M) ont été préparées dans du cyclohexane, qui est transparent dans le domaine d'absorption et d'émission des solvants aromatiques et dont l'indice de réfraction (1,43 à 589nm) est



Spectrofluorimètre

S : Source lumineuse

M_I et M_{II} : monochromateurs d'excitation et d'analyse

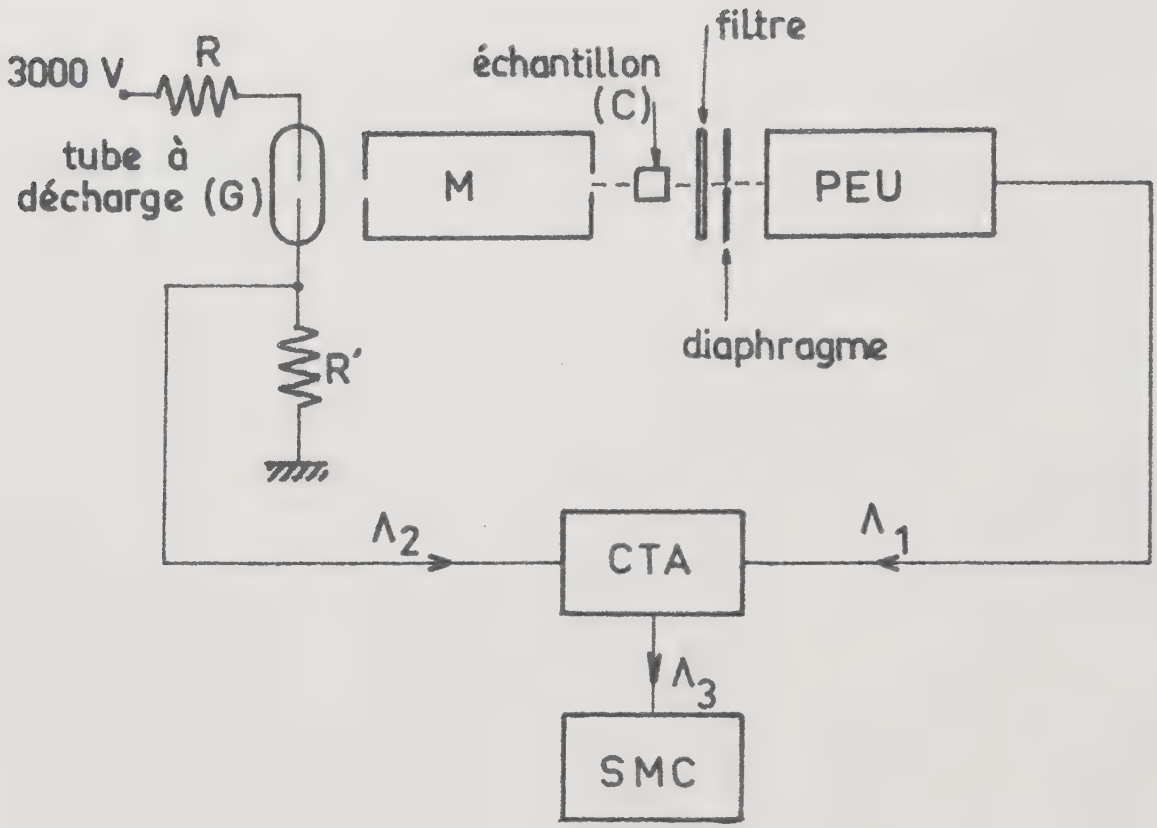
PM_I et PM_{II} : photomultiplicateurs de contrôle et d'analyse

Figure 5

très voisin de celui de ces composés ($\simeq$ 1,5 à 589 nm). La pureté des produits était contrôlée à l'aide des techniques indiquées au chapitre précédent; les traces de benzène que contenait le cyclohexane ont été éliminées par passage sur une colonne de silice et d'alumine.

Les mesures étaient réalisées sur des échantillons dégazés, contenus dans des cuves de quartz.

Les valeurs de l'intensité I ont été déduites des spectres de fluorescence des différentes solutions, enregistrés à l'aide d'un spectrofluorimètre construit au laboratoire. Avec cet appareil, présenté schématiquement sur la figure 5, l'excitation et l'observation de l'émission se font par la même face de la cuve C contenant la solution à analyser, et un contrôle permanent de la stabilité de la source lumineuse est assuré par un photomultiplicateur (PM I) qui reçoit une fraction du faisceau de la radiation excitatrice. Cette dernière est isolée, à l'aide d'un monochromateur (M I), dans le spectre de raies d'une lampe (S) à vapeur de mercure refroidie par une circulation d'eau. L'émission est analysée par le monochromateur M II à défilement automatique des longueurs d'onde, auquel est couplé un deuxième photomultiplicateur (PM II).



Dispositif de mesure des constantes de temps
M : monochromateur d'excitation, PEU : photomultiplicateur (dans les conditions de "photoélectron unique") CTA : convertisseur temps-amplitude, SMC : sélecteur d'amplitude multicanaux, Λ_1, Λ_2 , Λ_3 : impulsions électriques, R et R' : résistances.

Figure 6

Nous avons pris comme valeur de I, l'ordonnée des spectres de fluorescence pour une longueur d'onde intermédiaire λ_f, choisie de telle sorte que :

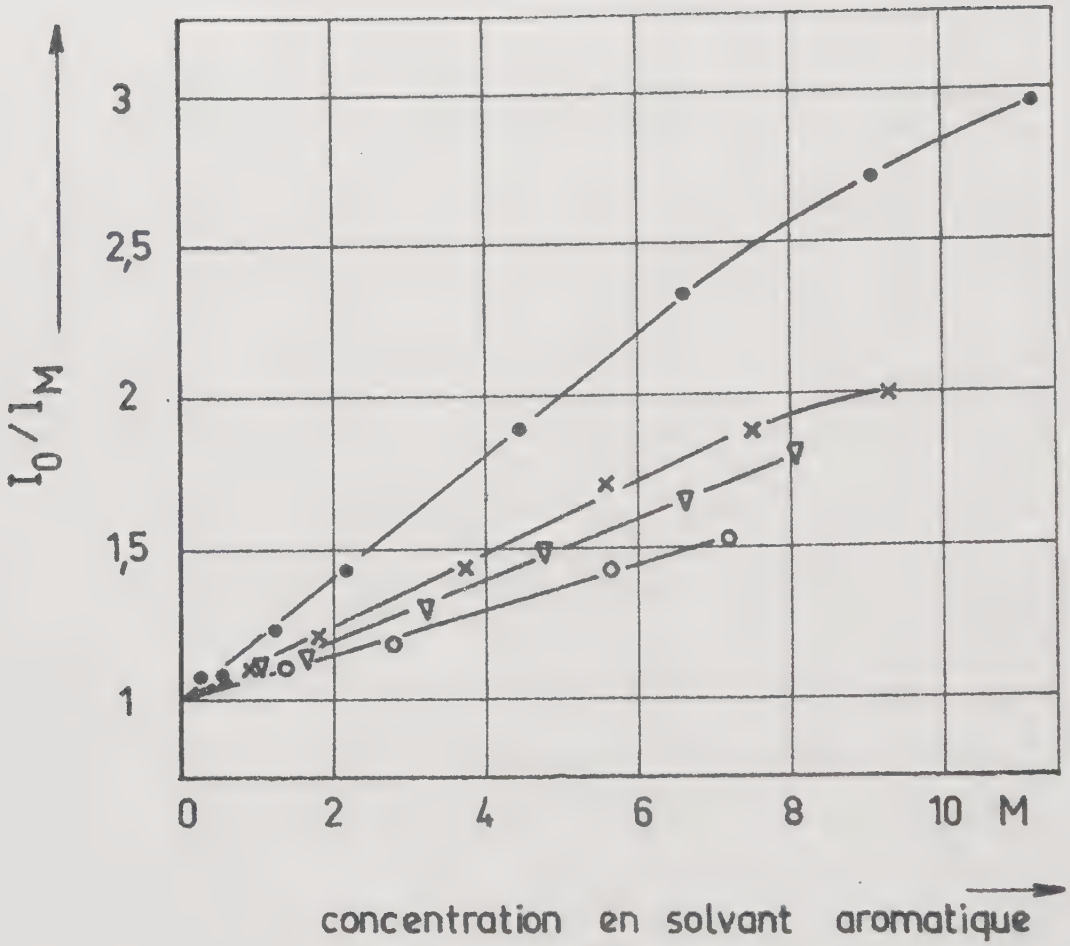
- la réabsorption de la luminescence, surtout importante aux courtes longueurs d'onde (où le recouvrement des spectres d'absorption et d'émission est notable), soit faible,

- l'émission des excimères, située aux grandes longueurs d'onde [62,64], puisse être négligée.

En pratique, les valeurs de λ_f étaient : 280 nm pour le benzène, 287 nm pour le toluène, 290 nm pour le p-xylène et 294 nm pour le mésitylène.

Les constantes de temps θ ont été évaluées à partir des courbes donnant l'évolution, en fonction du temps, de l'intensité de fluorescence I(t), excitée par un éclair lumineux très bref. Ces courbes ont été obtenues avec un appareil mis au point au laboratoire et dont nous ne rappellerons ici que le principe de fonctionnement, une description détaillée ayant été donnée ailleurs [68]. La fluorescence de la solution C (figure 6) est excitée à l'aide d'un générateur G d'éclairs lumineux très brefs (durée moyenne inférieure à 3×10^{-9} s), et une faible fraction seulement de l'émission

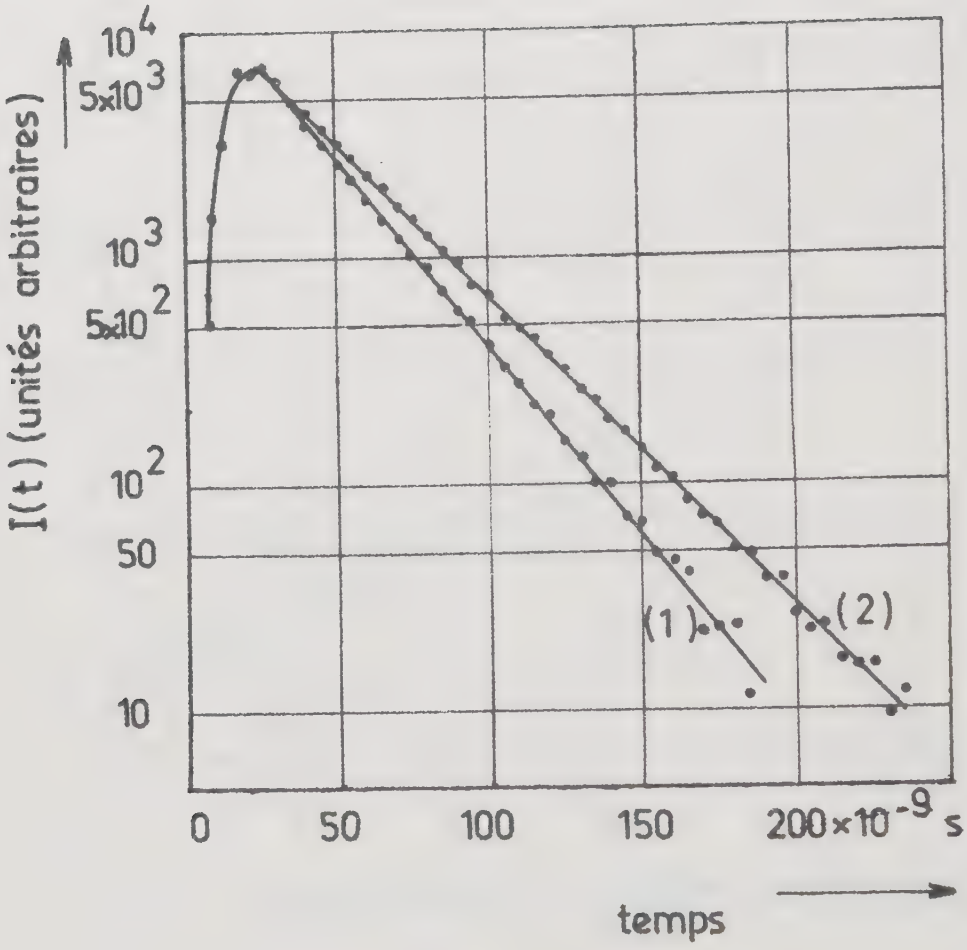
est reçue par un photomultiplicateur (condition d'obtention de photoélectrons uniques PEU [68]). L'impulsion A_1 délivrée par ce dernier est envoyée, après mise en forme et amplification, vers un convertisseur temps-amplitude (CTA) qui reçoit par ailleurs le signal électrique A_2, synchrone de l'éclair lumineux, issu du générateur G. La distribution des amplitudes des impulsions A_3 fournies par le convertisseur, proportionnelles aux intervalles de temps s'écoulant entre l'excitation de la fluorescence et l'émission des photoélectrons, est déterminée à l'aide d'un sélecteur multicanaux (SMC). Elle reproduit la courbe de déclin de l'intensité d'émission I(t). Dans le cas où celle-ci décroît selon une loi exponentielle simple, la pente de la droite représentant la variation de log I(t) donne directement la valeur de la constante de temps θ si celle-ci est supérieure à environ 8ns (car on peut alors ne pas tenir compte de la durée du flash d'excitation et de la réponse de l'appareil). Pour évaluer des constantes plus courtes, on compare les courbes expérimentales à celles calculées en faisant le produit de composition de la fonction de réponse du dispositif (excitation et appareil), obtenue en remplaçant l'échantillon C par un



I_M et I_o : intensités de fluorescence du monomère respectivement pour une concentration en solvant aromatique quelconque et extrapolée à zéro ; solutions dégazées dans le cyclohexane de :

• benzène, x toluène, ▽ p.xylène, o mésitylène

Figure 7



Décroissance de l'intensité de fluorescence du
(1) benzène pur dégazé
(2) benzène (10^{-2} M) dans le cyclohexane

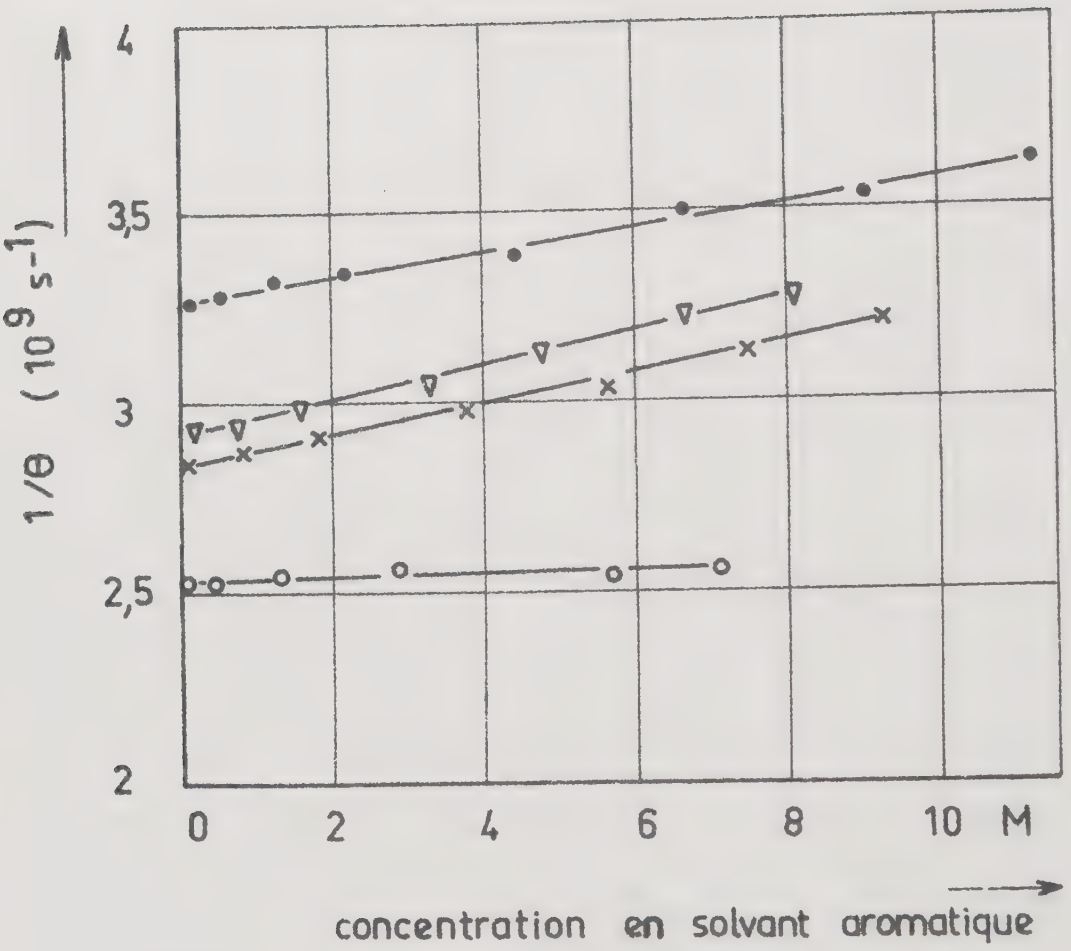
Figure 8

miroir, et d'une fonction exponentielle $e^{-t/\theta}$, où la grandeur θ est considérée comme un paramètre ajustable.

C. RESULTATS

La figure 7 montre que, pour les différents solvants aromatiques, la variation linéaire du rapport I_o/I_M en fonction de la concentration en monomère [M], prévue par les expressions (11) et (18) est bien vérifiée expérimentalement. Le léger défaut de linéarité observé aux fortes concentrations dans le cas du benzène et, à un degré moindre, du toluène, est attribué au fait que l'émission des excimères de ces deux composés, relativement importante aux teneurs élevées, n'est pas négligeable aux longueurs d'onde choisies pour mesurer l'intensité I_M relative au seul monomère.

Sur la figure 8 où l'on a représenté deux courbes donnant la variation de log I(t) en fonction du temps, pour le benzène pur et dilué à 10^{-2} M dans le cyclohexane, on constate que le déclin de la fluorescence est exponentiel. Ce résultat, que nous avons obtenu pour les quatre solvants aromatiques, à toutes concentrations, a été depuis, observé également par d'autres chercheurs dans le cas du benzène, du toluène et du



Variation en fonction de la concentration en solvant aromatique, de l'inverse de la constante de temps θ , dans les solutions dégazées dans le cyclohexane de

● benzène, x toluène, ▽ p.xylène, o mésitylène

Figure 9

TABLEAU IV

	τ_M (ns)			θ (ns)	$\theta_{1/2}$ (ns)	k_M ($10^7 s^{-1}$)	k_D ($10^7 s^{-1}$)
	(a)	(b)	(c)	(e)			
	1	2	3	4	5	6	7
Benzène	30,5	29	26	27,5	29,0	3,3	3,6
Toluène	35	34	26	31	30,9	2,8	3,8
p.xylène	34	30	28	30,5	29,8	2,9	3,9
Mésitylène	39,5	36,5	-	39	33,5	2,5	~2,6

- (a) nos résultats, (b) ceux de BERLMAN [66], (c) ceux de IVANOVA [62]
- (e) solvant aromatique non dilué.

TABLEAU V

	$[M]_{1/2}$ (M)		k_1/k_2 (M^{-1})		$\frac{k_1[M]}{k_2}$	k_2 (s^{-1})
	(a)	(b)	(a)	(b)	(c)	(d)
	1	2	3	4	5	6
Benzène	4,9	2,1	0,18	0,27	2,03	$0,5 \times 10^{12}$
Toluène	8,3	4,1	0,09	0,14	0,84	1×10^{12}
p.xylène	10	7,7	0,075	0,074	0,61	$1,3 \times 10^{12}$
Mésitylène	~13	6,7	~0,075	0,085	0,54	$\sim 1,3 \times 10^{12}$

(a) nos résultats, (b) ceux de BRAGA [64]

(c) valeurs pour les solvants aromatiques non dilués

(d) valeurs calculées à partir de k_1/k_2 (colonne 3) avec $k_1 = 10^{11}\ M^{-1}\ s^{-1}$.

p.xylène [69,70]. Compte tenu des performances de l'appareil de mesure employé, on peut donc estimer que la constante courte θ' doit être inférieure à 10^{-10} s environ.

Quant à la variation de $1/\theta$ en fonction de la concentration en monomère, on constate sur la figure 9 qu'elle est linéaire contrairement à ce que laissait prévoir la relation (16). Ce résultat, en désaccord avec ceux de IVANOVA et coll. [62], a été confirmé récemment par AMATA et LUDWIG [70] dans le cas du p.xylène. Compte tenu du fait que la quantité $k_1[M]/k_2$ n'est pas négligeable devant l'unité aux fortes concentrations, comme nous le verrons dans la suite, cette observation, ainsi d'ailleurs que la faible valeur de la pente des droites, montre que la quantité $\frac{k_D}{k_M} \cdot \frac{k_1}{k_2}[M]$ reste voisine de $k_1[M]/k_2$, c'est-à-dire que k_D est du même ordre de grandeur que k_M.

A l'aide de ces deux groupes de courbes (figures 7 et 9) on a calculé les valeurs des différents paramètres données dans les tableaux IV et V où l'on indique également les résultats publiés par d'autres auteurs.

Les durées de vie moyenne $\tau_M = 1/k_M$ des molécules excitées du monomère dans le cyclohexane (tableau IV, colonnes 1 à 3),

déterminées en mesurant θ sur des solutions très diluées ($[M] \approx 10^{-2} M$), sont en assez bon accord avec celles obtenues par BERLMAN [66], mais non avec celles trouvées par IVANOVA [62](*).

Les constantes de temps θ relatives aux solvants non dilués (colonne 4) ont été confirmées par les travaux publiés récemment par GREENLEAF [69] et AMATA [70], sur la fluorescence du benzène, du toluène et du p.xylène.

Les paramètres k_M et k_D (tableau IV, colonnes 6 et 7), évalués à partir des mesures des constantes de temps, sont peu différents l'un de l'autre, comme le faisait prévoir la variation du rapport I_o/I_M. L'ordre de grandeur trouvé ici ($k_M \approx 3 \times 10^7\ s^{-1}$ et $k_D \approx 3{,}5 \times 10^7\ s^{-1}$) est le même que celui obtenu par BRAGA [64].

En ce qui concerne, enfin, le rapport k_1/k_2 (colonnes 3 et 4 du tableau V), le désaccord qui apparaît entre nos données et celles de BRAGA est dû principalement à deux causes : la première tient au fait que cet auteur a employé les valeurs de τ_M publiées par IVANOVA pour calculer ce rapport à partir de ses résultats expérimentaux; la seconde réside dans la différence entre nos valeurs de $[M]_{1/2}$ et

(*) Il est à noter que les mesures d'IVANOVA ont été effectuées à l'aide d'un fluorimètre de phase et celles de BERLMAN au moyen d'un dispositif électronique analysant la forme de l'impulsion électrique délivrée par un photomultiplicateur.

celles déterminées par BRAGA (colonnes 1 et 2). Cette divergence, due au fait que les pentes des droites décrivant la variation de I_o/I_M en fonction de la concentration sont plus faibles dans ce travail que dans celui de BRAGA, pourrait être attribuée à un état de pureté meilleur des produits utilisés ici.

D. DISCUSSION

L'objet de cette étude expérimentale était, notamment, d'évaluer les constantes cinétiques de formation (k_1) et de dissociation (k_2) des excimères, en déterminant le rapport k_1/k_2 et l'expression $k_1[M] + k_2 = 1/\theta'$. La composante rapide de l'émission, caractérisée par la constante de temps θ' n'ayant pu être mise en évidence, il n'est pas possible d'obtenir séparément les deux grandeurs recherchées. On ne peut, compte tenu de la sensibilité de l'appareil, qu'estimer la valeur supérieure limite de θ' à 10^{-10} s environ, ce qui conduit à :

$$k_1[M] + k_2 \geq 10^{10}\ s^{-1}$$

quelle que soit la concentration [M] en solvant aromatique.

Pour avoir l'ordre de grandeur du paramètre k_1, BRAGA [64] a admis que la vitesse de formation des excimères était limitée par la diffusion, et que l'association avait lieu avec une probabilité égale à 0,5 lors d'une rencontre entre M^* et M. On obtient alors : $k_1 \approx 5 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$. Cependant, si la première de ces deux hypothèses est sans doute justifiée dans une solution diluée ([M]<1 M), où chaque monomère excité n'est entouré que par des molécules de cyclohexane, elle ne l'est plus dans les solvants aromatiques purs où les molécules excitées M^* sont environnées de molécules M à l'état fondamental. Le taux de formation des excimères dépend alors plutôt du nombre de chocs par unité de temps entre M^* et ses différents voisins. Diverses méthodes de calcul [71,72] ont montré que cette fréquence était de l'ordre de $10^{12}\ s^{-1}$ dans les composés du type de ceux qui sont étudiés ici; dans ces conditions, on aurait $k_1[M] \simeq 10^{12}\ s^{-1}$, soit $k_1 \simeq 10^{11}\ M^{-1}s^{-1}$, puisque [M] ≈ 10 M dans le cas des solvants non dilués. Les valeurs de la constante k_2 qui se déduisent alors de celles du rapport k_1/k_2 sont données dans le tableau V. Elles sont environ 10^4 fois plus grandes que les constantes de vitesse

de désactivation spontanée du monomère (k_M) et de l'excimère (k_D), et également très supérieures aux constantes de vitesse des processus de désexcitation par réaction bimoléculaire, dont la valeur reste inférieure à 10^8 s^{-1} dans un large domaine de concentration en soluté, comme l'a montré l'étude faite au cours du chapitre précédent.

Il apparaît donc que dans les solvants aromatiques purs ou peu dilués ([M] < 1 M), les vitesses de formation et de dissociation des excimères sont beaucoup plus élevées que celles des autres processus (radiatifs ou non) conduisant à la désactivation des espèces excitées monomères ou dimères. Lors de l'excitation du milieu, l'équilibre

$$M^* + M \rightleftharpoons D^* \qquad (20)$$

s'établit donc très rapidement et n'est que très faiblement perturbé par les autres réactions indiquées dans le schéma cinétique (7). Dans ces conditions, on peut définir des probabilités p_M et p_D pour que l'état excité se trouve respectivement dans une configuration monomère (M^* + M) ou dimère

(D^*); ces probabilités peuvent s'exprimer en fonction de la constante d'équilibre

$$K_e = k_1/k_2 = \frac{[D^*]}{[M^*][M]} .$$

On a, en effet :

$$p_D/p_M = [D^*]/[M^*] = K_e[M],$$

et, comme $p_M + p_D = 1$, on obtient :

$$p_M = (1 + K_e[M])^{-1} \qquad (21a)$$

$$p_D = K_e[M](1 + K_e[M])^{-1} \qquad (21b)$$

Pour décrire l'évolution au cours du temps des états excités du milieu, sous l'influence de processus dont la

vitesse est très inférieure à celle des réactions de l'équilibre (20), on peut alors considérer que l'on est en présence d'une espèce excitée unique qui, à tout instant, a des probabilités p_M et p_D de se trouver dans les configurations (M^*+M) et (D^*). En particulier, la disparition de l'excitation par émission de lumière (k_{fM}) et (k_{fD}) ou par conversion interne $(k_{iM}$ et $k_{iD})$ sera caractérisée par une constante de temps unique θ donnée par

$$\frac{1}{\theta} = p_M(k_{fM} + k_{iM}) + p_D(k_{fD} + k_{iD}) \qquad (22)$$

la probabilité totale de désactivation par unité de temps $(1/\theta)$ étant égale à la somme des probabilités de désexcitation de chacune des deux espèces en équilibre.

On interprète ainsi, de manière simple, la loi de décroissance de l'intensité observée expérimentalement. Il est de plus, à noter que la relation précédente est équivalente à l'expression (16) dont la signification se trouve ici précisée.

C H A P I T R E III

TRANSFERT D'ENERGIE A PARTIR DES ETATS SINGULETS LES PLUS BAS, DANS LES SOLUTIONS AROMATIQUES

Les processus de transfert qui interviennent dans la radioluminescence et la fluorescence sensibilisée des solutions aromatiques, sont généralement attribués au passage de l'énergie de l'état excité singulet (S_1) le plus bas du solvant sur les molécules du composé dissous. Dans un étude précédente [33], faite au laboratoire, consacrée à ce phénomène, on avait montré que son mécanisme comporte deux étapes successives :

- la première consiste en un déplacement de l'énergie dans le solvant, à la fois par diffusion brownienne (de coefficient D_S) des molécules excitées du dérivé aromatique et par transfert de l'excitation, par résonance quantique, entre molécules voisines. Le dernier processus, qualifié de "migration", est, comme le précédent, erratique et peut donc être décrit par un coefficient de

diffusion Λ, dont l'ordre de grandeur avait été estimé à $(4\pm1)\times10^{-5}$ cm^2s^{-1}.

- au cours de la seconde étape s'effectue le passage proprement dit de l'énergie sur le soluté fluorescent, par interaction de résonance entre le faible dipôle de transition de la molécule excitée et l'important dipôle caractérisant la transition $S_1 \leftarrow S_o$ du composé dissous. Ce passage a donc lieu selon le mécanisme décrit par FÖRSTER [20] ; il est notamment caractérisé par une distance critique R_o nettement supérieure ($R_o \approx 15 - 20$ Å) aux dimensions moléculaires ($R \approx 5$ Å).

Toutefois, comme nous l'avons déjà signalé, la présence d'excimères dans le solvant n'avait pas été prise en considération dans cette étude, en raison du manque d'information sur les propriétés de ces associations transitoires. A la suite des résultats obtenus au chapitre précédent, il est possible de tenir compte de la formation des dimères excités, qui doivent intervenir dans la première étape du mécanisme (en jouant le rôle de pièges momentanés pour l'énergie d'excitation) et également dans la seconde puisque leurs propriétés spectrales sont différentes de celles du monomère.

Nous nous proposons donc de réexaminer le problème du transfert d'énergie dans les solutions aromatiques, en utilisant comme soluté accepteur, non pas un composé fluorescent pouvant induire un processus résonnant, mais une substance inhibitrice (le tétrachlorure de carbone) dont l'interaction avec les molécules excitées (seconde étape du mécanisme) a lieu par la formation d'un complexe par transfert de charge transitoire, comme nous l'avons vu au cours du premier chapitre.

Dans cette partie de notre travail, nous montrerons tout d'abord que le déplacement de l'énergie peut être décrit par une équation de diffusion, dont nous déterminerons le coefficient. Puis nous établirons l'expression de la constante de vitesse du processus global conduisant à l'extinction de la fluorescence du solvant par l'inhibiteur. Les relations théoriques seront ensuite confrontées aux données expérimentales obtenues avec des solutions de tétrachlorure de carbone dans un solvant aromatique (éventuellement dilué par du cyclohexane), ce qui permettra d'évaluer le coefficient Λ caractérisant la migration de l'énergie. La comparaison, enfin, de ces résultats avec ceux de l'étude du transfert d'énergie sur des solutés fluorescents [33] fournira des renseignements complémentaires sur l'étape finale du processus d'extinction.

A. ANALYSE DU PROCESSUS DE TRANSFERT D'ENERGIE

1) Déplacement de l'énergie d'excitation dans le solvant

L'étude effectuée au chapitre précédent nous a montré qu'en raison de l'équilibre très rapide qui s'établit entre les formes monomère ($M^* + M$) et dimère (D^*) de l'espèce excitée, l'énergie pouvait se trouver localisée sur l'une ou l'autre de ces configurations avec des probabilités respectives p_M et p_D qui s'expriment en fonction de la constante d'équilibre K_e (relations 21).

Dans le second cas (forme dimère), l'énergie d'excitation ne peut pas être transmise par résonance quantique à une autre espèce moléculaire, puisque les dimères n'existent pas à l'état fondamental : elle reste donc localisée sur l'excimère durant l'existence de ce dernier.

L'énergie d'un monomère excité, par contre, peut passer sur l'une des molécules identiques qui l'entourent [27] (phénomène de migration), avec une probabilité par unité de temps F qui s'écrit, compte tenu de la faible interaction de résonance qui caractérise le couplage des deux molécules [27] :

$$F = \frac{4\pi^2}{h} \frac{(UA)^2}{\alpha} \qquad (23)$$

où h est la constante de Planck, U l'énergie de résonance, $\mathcal{A}$ le carré de l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde de vibration des états fondamental et excité, et α l'énergie du couplage entre les modes vibrationnels de la molécule et ceux du milieu. Comme l'énergie d'interaction U dépend non seulement de la distance entre les deux molécules, mais aussi de leur orientation relative, le passage sur l'un quelconque des N voisins du monomère excité s'effectue avec une probabilité par unité de temps w, donnée, dans le cas d'un liquide aromatique pur, par :

$$w = N < F > \qquad (24)$$

où $< F >$ est une quantité moyenne obtenue en tenant compte de toutes les configurations géométriques possibles pour les paires de molécules voisines. Dans le cas où le solvant est dilué par un liquide inerte (ne pouvant accepter l'énergie du premier état excité du benzène et de ses dérivés) comme le cyclohexane, la probabilité w devient :

$$w = N f < F > \qquad (24')$$

f désignant la fraction molaire du composé aromatique dans le mélange.

Ces considérations vont nous permettre d'établir maintenant l'expression du coefficient de diffusion caractérisant le déplacement de l'énergie dans le milieu. Remarquons tout d'abord que ce déplacement résulte d'une succession de passages élémentaires de l'excitation entre sites moléculaires voisins, chaque passage pouvant avoir lieu par les processus indépendants de mouvement brownien (du monomère ou de l'excimère) et de transfert intermoléculaire décrit ci-dessus. Si, comme nous l'avons montré au chapitre précédent, l'équilibre local $(M^* + M) \rightleftharpoons D^*$ s'établit très rapidement, chaque déplacement élémentaire est indépendant du précédent et la durée moyenne τ de localisation de l'excitation en un site déterminé est donnée par :

$$\frac{1}{\tau} = P_M(w + \omega_M) + P_D\ \omega_D$$

ω_M et ω_D étant les probabilités de passage de l'énergie par diffusion brownienne respectivement du monomère (coefficient D_M) et du dimère (coefficient D_D). Le mouvement de l'énergie peut alors être décrit par une équation de diffusion, de coefficient $\mathcal{D}$ donné par [73] :

$$\mathcal{D} = \frac{1}{6}\frac{R^2}{\tau} = \frac{1}{6} R^2 \left[P_M(\omega+\omega_M)+P_D \omega_D\right] \qquad (25)$$

où R désigne la distance intermoléculaire. En posant :

$$\Lambda = \frac{1}{6} R^2 \omega \qquad (26)$$

Λ représentant le coefficient associé au déplacement de l'énergie par migration, et en tenant compte des relations :

$$D_M = \frac{1}{6} R^2 \omega_M$$

et

$$D_D = \frac{1}{6} R^2 \omega_D$$

il vient :

$$\mathcal{D} = P_M(D_M+\Lambda) + P_D D_D \qquad (27)$$

Dans le travail antérieur, où l'on n'envisageait qu'une seule catégorie (S) de molécules excitées de solvant, on obtenait simplement $\mathcal{D} = D_S + \Lambda$ [33]. La nouvelle expression (27) tient compte de la coexistence de deux espèces M* et D* et du fait que la migration n'a lieu que sous la forme monomère. Toutefois, en ce qui concerne le déplacement de l'énergie d'excitation dans le

liquide, on peut considérer que l'on est en présence d'une espèce excitée unique, dont le mouvement est décrit par une équation de diffusion de coefficient $\mathcal{D}$ donné par la relation (27).

2) Dégradation de l'énergie d'excitation du solvant par l'inhibiteur

La seconde étape du processus global conduisant à l'extinction de la fluorescence du solvant aromatique prend place lorsqu'une molécule d'inhibiteur (tétrachlorure de carbone) entre en interaction avec l'espèce excitée de solvant. Nous avons vu au chapitre I que lorsque celle-ci est un monomère, l'extinction résulte très probablement de la formation d'un complexe par transfert de charge ; dans ces conditions, la réaction aura lieu pour une distance intermoléculaire de l'ordre de celle (R) qui sépare deux sites voisins dans le liquide et avec une probabilité p qui dépend du potentiel d'ionisation ($I_d - E_{S_1}$) du monomère excité et de l'affinité électronique du tétrachlorure de carbone. En l'absence de renseignements sur l'interaction excimère-CCl_4, nous admettrons que celle-ci a lieu dans les mêmes conditions que pour le monomère et que la dégradation de l'énergie d'excitation se fait avec la même probabilité p.

3) Constante de vitesse du processus global

Il résulte de l'analyse précédente que le processus de transfert d'énergie solvant-inhibiteur peut être décrit en admettant l'existence d'une seule espèce excitée. Pour établir l'expression de la constante de vitesse k_Q, caractérisant le phénomène global, on peut alors utiliser les méthodes de calcul proposées par SMOLUCHOWSKI [74], et adaptées par VOLTZ [27,33] au cas des réactions bimoléculaires entre une substance dissoute et un composé aromatique excité. On écrit donc que le nombre de processus de désactivation par unité de temps et par molécule d'inhibiteur est égal au flux Φ de quanta d'énergie électronique à travers une sphère de rayon R, centrée sur la molécule de soluté, multiplié par la probabilité p de réaction lors d'une rencontre. Le flux Φ est donné par l'expression suivante [27] :

$$\Phi = 4\pi\,(\mathcal{D} + D_Q)\,R\,C_s(o)\left\{1 + \frac{R}{\left[M(\mathcal{D}+D_Q)t\right]^{1/2}}\right\}$$

où D_Q représente le coefficient de diffusion brownienne du soluté inhibiteur et $C_s(o)$ la concentration initiale des espèces excitées du solvant.

Comme, par définition, le nombre de réactions par unité de temps et par mole de composé dissous est donné par $k_Q C_s(o)$, on en déduit :

$$k_Q = \frac{4\pi N_A}{1000} (\mathcal{S} + D_Q) p R \left\{ 1 + \frac{R}{[\pi(\mathcal{S} + D_Q)t]^{1/2}} \right\} \qquad (28)$$

Toutefois, comme l'indique VOLTZ [27,33], ce paramètre(*) k_Q ne peut pas être évalué directement à partir des mesures expérimentales. Celles-ci permettent de déterminer la constante k_C,

$$k_C = \frac{4\pi N_A}{1000} (\mathcal{S} + D_Q) p R \qquad (29)$$

qui intervient dans les relations donnant la loi de déclin et le rendement quantique de fluorescence. On montre en effet que [33] :

- la constante de temps τ_s caractérisant la décroissance de l'intensité d'émission en présence d'un inhibiteur, présent à la concentration [Q], est donnée par :

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{1}{\theta} + k_C [Q] \qquad (30)$$

(*) Notons que la dénomination de "constante" cinétique pour le paramètre k_Q est incorrecte, puisque ce dernier varie en fonction du temps.

θ étant la durée de vie moyenne des états d'excitation du solvant en absence de soluté (relation (16)) ;

- le rapport des rendements quantiques de fluorescence η et η_o, respectivement en présence et en absence d'inhibiteur, se met sous la forme :

$$\frac{\eta_o}{\eta} = 1 + \theta\, k_c \left\{ 1 + \frac{R}{[\pi(\mathcal{S}+D_Q)\theta]^{1/2}} \right\} [Q] \qquad (31)$$

Comme, pour les solutions examinées ici, le terme $R[\pi(\mathcal{S}+D_Q)\theta]^{-1/2}$ ne dépasse jamais 0,05 et comme, par ailleurs, le rapport des rendements η_o/η est égal à celui (I_o/I) des intensités de fluorescence, l'expression (31) se réduit à l'équation de STERN-VOLMER :

$$\frac{I_o}{I} = 1 + \theta\, k_c\, [Q] \qquad (32)$$

Si l'on effectue des mesures de constante de temps et d'intensité de fluorescence sur des solvants aromatiques renfermant un inhibiteur à concentration variable, on dispose donc de deux méthodes indépendantes pour déterminer la constante k_c, à partir de la-

quelle on peut évaluer le coefficient de diffusion global $\mathcal{D}$ (relation 29) et par suite le coefficient de migration Λ.

B. ETUDE EXPERIMENTALE

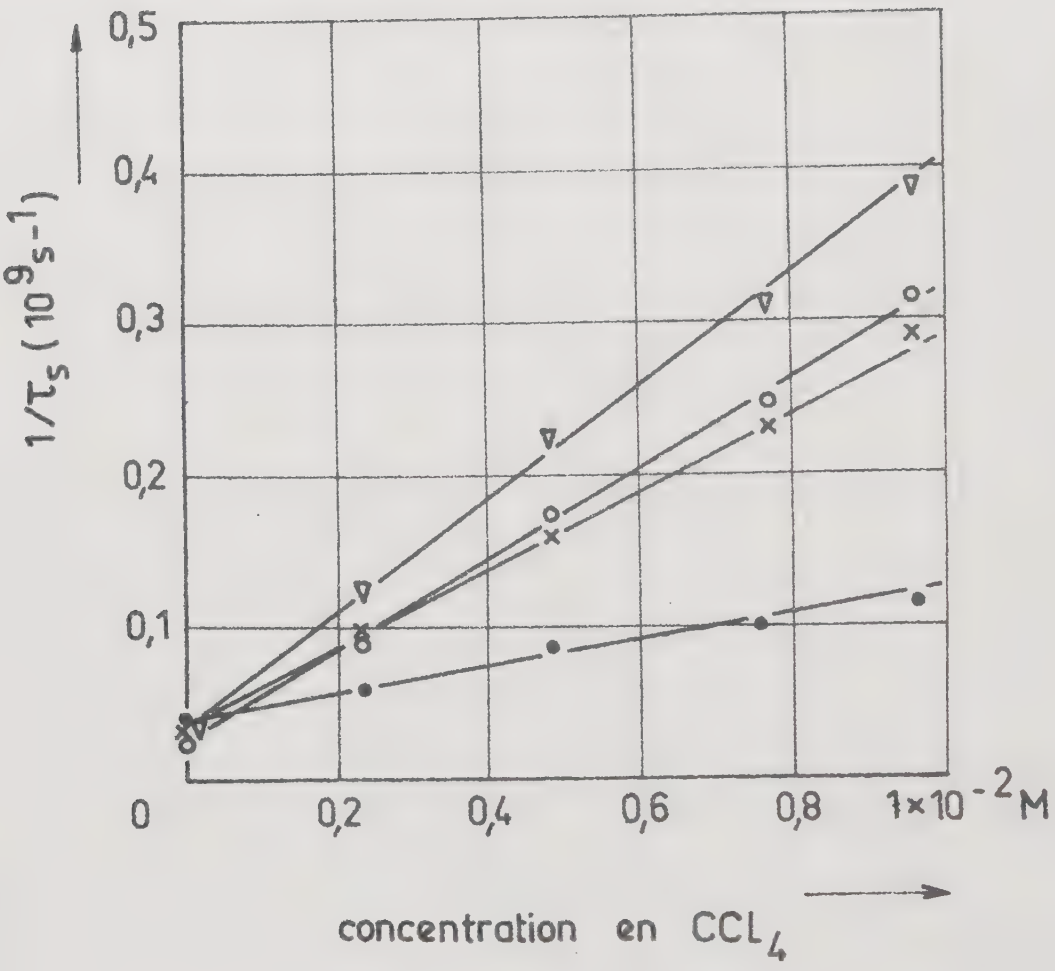
Nos mesures ont plus précisément porté sur :

- des solutions binaires : solvant aromatique - soluté inhibiteur ;

- des mélanges ternaires : solvant aromatique - diluant inerte - soluté inhibiteur ; dans ce cas, le rôle du "diluant" - qui ne peut être excité, ni par le flux lumineux incident, ni par transfert d'énergie - est de faire varier la fraction molaire f du composé aromatique, de laquelle dépendent, comme nous l'avons vu, les quantités Λ, $\mathcal{D}$ et, par conséquent, k_c.

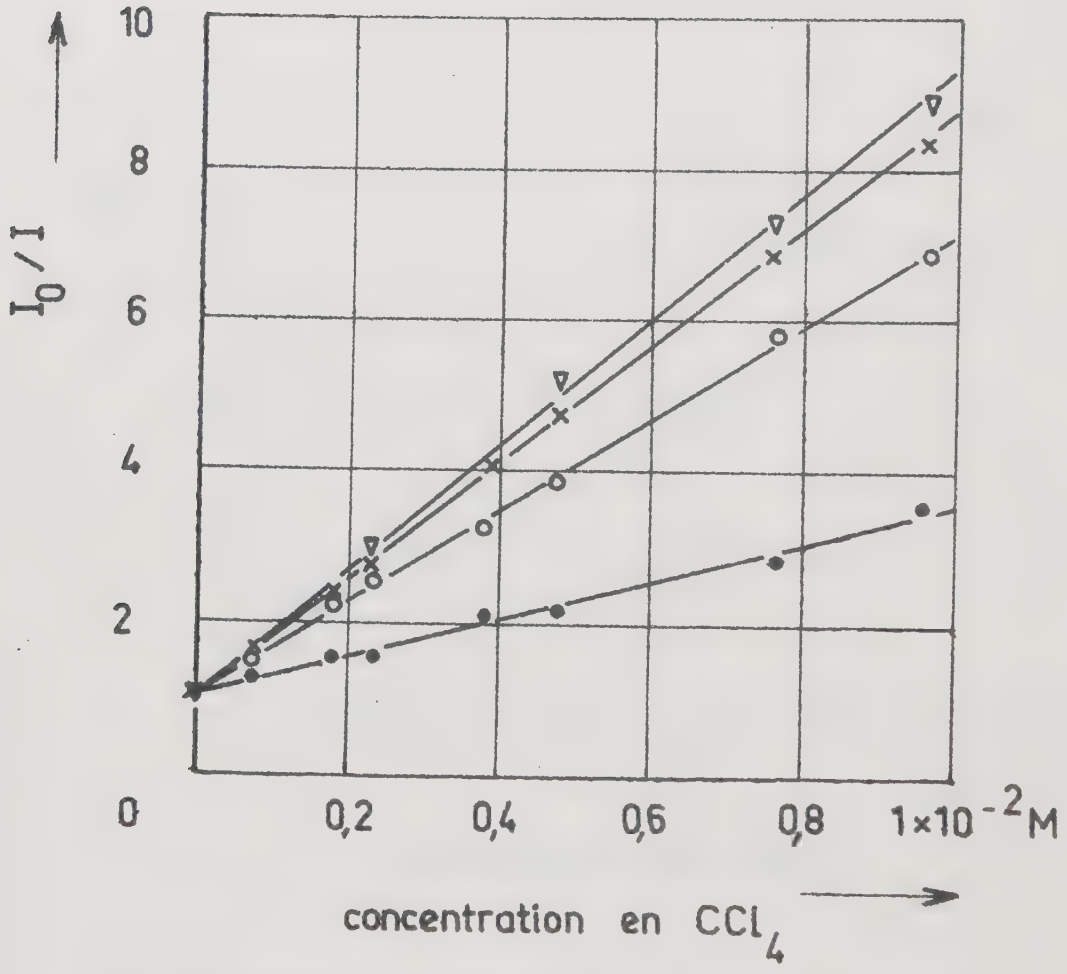
Les solutions étudiées comprenaient le benzène et ses dérivés méthylés comme solvants aromatiques et le tétrachlorure de carbone comme soluté inhibiteur. Dans les mélanges ternaires, le cyclohexane était utilisé comme liquide inerte.

Pour chaque concentration [M] de solvant aromatique dans le diluant (environ dix valeurs échelonnées entre 5 % en volume et le composé aromatique pur) était préparée une série de huit à



Variation de $1/\tau_s$ en fonction de la concentration en inhibiteur, pour des solutions dégazées de tétrachlorure de carbone dans divers solvants aromatiques
(• benzène, x toluène, ▽ p.xylène, ○ mésitylène)

Figure 10



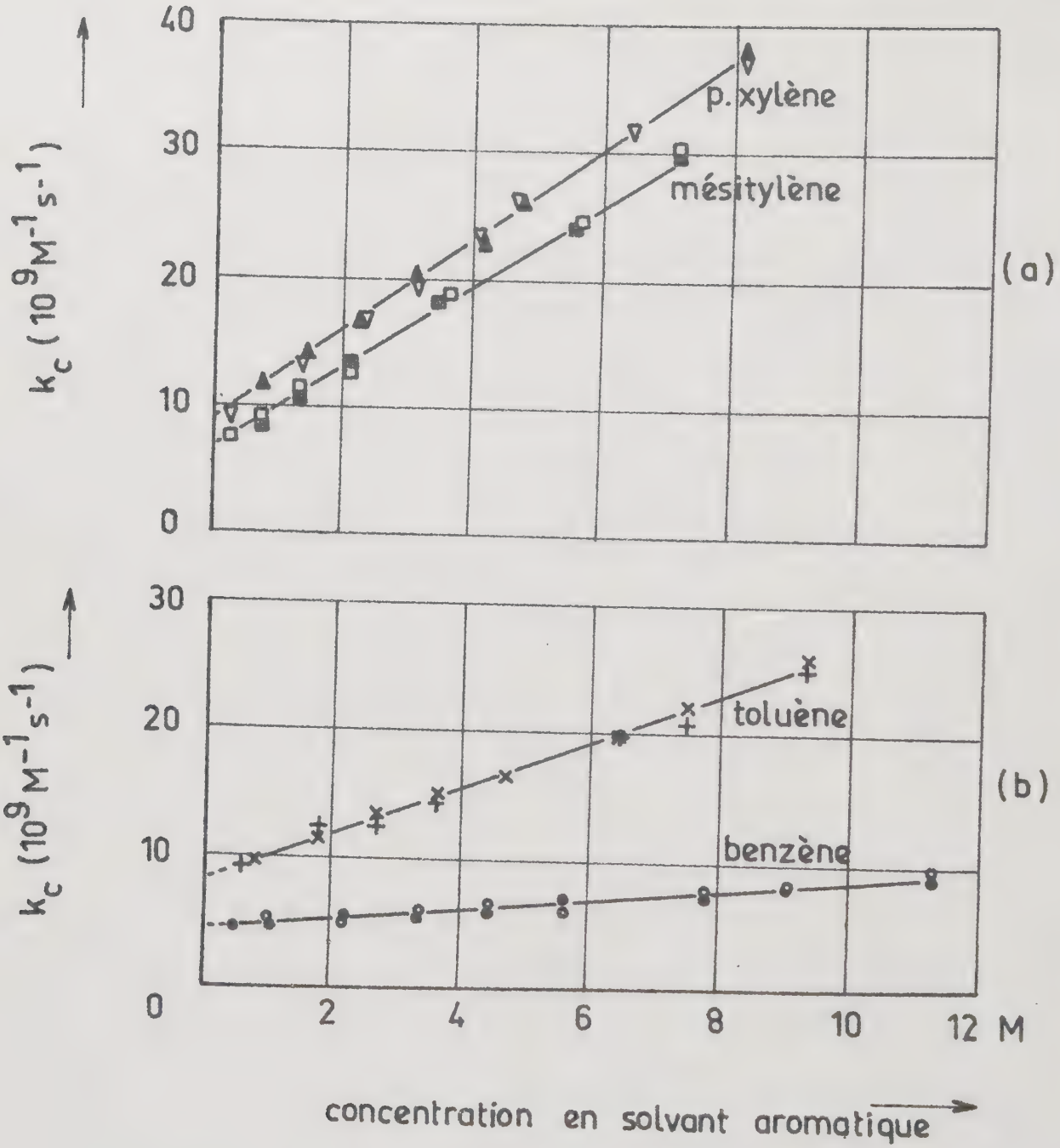
Variation du rapport I_o/I en fonction de la concentration en inhibiteur, pour des solutions dégazées de tétrachlorure de carbone dans divers solvants aromatiques (• benzène, x toluène, ▽ p.xylène, ○ mésitylène).

Figure 11

dix solutions dégazées à concentration croissante en tétrachlorure de carbone, [Q] variant entre 0 et 10^{-2} M. La pureté des produits était contrôlée suivant les techniques indiquées au chapitre I.

La constante de temps τ_s de la décroissance de la luminescence des composés aromatiques excités par un bref éclair lumineux (λ = 254 nm) a été mesurée pour les diverses concentrations [Q] et [M] à l'aide du dispositif déjà décrit (chapitre II). Pour tous les systèmes examinés, on a ainsi vérifié la relation (30) et déterminé la constante de vitesse k_c. La figure 10 montre, à titre d'exemple, les variations de la quantité $1/\tau_s$ observées dans le cas des solvants aromatiques non dilués.

L'intensité I de la fluorescence émise par les substances aromatiques en régime stationnaire a été mesurée avec le spectrophotomètre décrit au chapitre II, la longueur d'onde de la lumière d'excitation étant toujours de 254 nm. Pour toutes les solutions et dans tout le domaine de concentration [Q] considéré, on a pu vérifier la validité de la relation (32) ; ceci est illustré par la figure 11 qui présente les variations du rapport I_o/I en fonction de la concentration en tétrachlorure de carbone pour des so-



Variation de la constante cinétique d'extinction k_c en fonction de la concentration en solvant aromatique dans le cyclohexane. Résultats obtenus par des mesures:
de constante de temps :
o benzène, x toluène, ▽ p.xylène, □ mésitylène
d'intensité de fluorescence :
• benzène, + toluène, ▲ p.xylène, ■ mésitylène

Figure 12

TABLEAU VI

	$(k_c)_o$ ($10^9 M^{-1}s^{-1}$)	(solvant non dilué) k_c ($10^9 M^{-1}s^{-1}$)	k_t ($10^9 M^{-1}s^{-1}$) (a)	R_o (Å) (a)	pR (Å)
Benzène	4,5	9,5	45	17,5	1,8
Toluène	8,0	25,0	58	18,0	3,9
p.Xylène	9,0	38,0	54	19,0	6,7
Mésitylène	7,0	29,5	40	16,5	6,1

(a) valeurs pour les solutions de p.terphényle [33]

k_t constante de vitesse de transfert d'énergie

R_o distance critique de transfert

lutions non diluées. A partir de la pente θ k_c des droites ainsi obtenues et en tenant compte des constantes θ déterminées au chapitre II, on a obtenu une nouvelle série de valeurs de la constante k_c.

L'ensemble des résultats relatifs à ce paramètre est indiqué sur les figures 12 (a et b). On remarquera tout d'abord que les données fournies par les deux méthodes sont en bon accord, puisque les écarts enregistrés sont inférieurs à 10 %, ordre de grandeur des erreurs expérimentales. Notons également que la constante de vitesse k_c augmente linéairement avec la teneur du système en solvant aromatique. Ce fait, dû à une variation du coefficient Λ avec la dilution qui sera discutée ci-après, permet d'évaluer, par extrapolation, les constantes $(k_c)_o$ correspondant à une concentration nulle. Ces valeurs particulières, ainsi que celles qui caractérisent le liquide aromatique pur, sont reportées dans le tableau VI. Elles peuvent, pour certaines, être comparées à des données déjà publiées : pour les solvants non dilués, nous retrouvons à mieux que 10 % près, dans le cas du benzène et du toluène, les valeurs que nous avions obtenues lors d'une étude préliminaire [33b] ; pour le p-xylène, nos mesures donnent $k_c = 38 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$, alors

que BIRKS et coll. [75] et LUDWIG [70] indiquent 34×10^9 et 32×10^9 respectivement. L'accord est également satisfaisant avec les résultats de TANIELIAN [65], sur des solutions de benzène et de toluène saturées d'air. La constante k_c pour le système mésitylène-CCl_4 n'a pas encore été déterminée à notre connaissance. La constante $(k_c)_o$, pour un système dilué dans le cyclohexane, n'a été évaluée que par TANIELIAN [65] dans le cas du benzène ($2,3 \times 10^9$ $M^{-1}s^{-1}$), du toluène (7×10^9 $M^{-1}s^{-1}$) et du xylène ($7,5 \times 10^9$ $M^{-1}s^{-1}$). Nos résultats sont voisins de ceux de cet auteur pour les deux derniers solvants ; l'écart observé dans le cas du benzène est difficilement explicable.

D. DISCUSSION

L'examen des résultats expérimentaux, que nous avons présentés, doit nous fournir des informations sur les deux étapes du processus d'extinction de l'énergie d'excitation des liquides aromatiques par le tétrachlorure de carbone. Pour évaluer la quantité pR, qui caractérise la distance à laquelle a lieu la capture de l'énergie électronique des solvants par le soluté inhibiteur, nous comparerons les constantes de vitesse k_c à celles, k_t, déjà mesurées [33] et relatives au transfert d'énergie à des solutés fluorescents tels que le terphényle. En considérant ensuite les données

expérimentales obtenues avec les mélanges ternaires comprenant le solvant aromatique, le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone, nous pourrons examiner le déplacement de l'énergie dans les liquides et, plus précisément, évaluer le coefficient de diffusion Λ associé au phénomène de migration.

1) Capture de l'énergie d'excitation

L'expression de la constante de vitesse k_t du transfert d'énergie solvant-soluté fluorescent, par interaction de résonance entre les dipôles de transition, se déduit de celle de k_c (relation 29) en remplaçant la probabilité p par 0,5 et la longueur R par la distance critique R_o qui peut être évaluée au moyen des spectres d'émission du solvant et d'absorption du soluté [20,33]. On établit alors la relation

$$pR = 0,5\ R_o \frac{k_c}{k_t}$$

qui permet d'estimer le produit pR à partir des données expérimentales des paramètres R_o, k_t et k_c.

En prenant les quantités k_t et R_o déterminées pour des solutions de terphényle dans les divers solvants [33], on trouve

ainsi, pour pR, les valeurs indiquées dans le tableau VI.(*)

En accord avec notre analyse précédente, ces résultats peuvent s'interpréter en admettant que la dégradation de l'énergie d'excitation a lieu après formation, à une distance ($R \approx 6$ Å) de l'ordre de grandeur des dimensions moléculaires, d'un complexe par transfert de charge entre la molécule aromatique excitée et le tétrachlorure de carbone. En effet, nous avons vu que la formation d'un tel complexe est d'autant plus probable que l'énergie $(I_d - E_{S_1})$ requise pour ioniser le composé aromatique excité est plus faible, et, avec R = 6 Å, nous trouvons bien ici, pour la probabilité p d'extinction lors d'une rencontre :

$p \approx 1$ pour le mésitylène ($I_d - E_{S_1} = 3,95$ eV) et le p.xylène ($I_d - E_{S_1} = 3,98$ eV), $p \approx 0,7$ pour le toluène ($I_d - E_{S_1} = 4,18$ eV) et $p \approx 0,3$ pour le benzène ($I_d - E_{S_1} = 4,59$ eV).

2) Déplacement de l'énergie dans les liquides organiques

Le coefficient Λ, qui caractérise la migration de l'énergie dans un solvant aromatique dilué par un liquide inerte comme le cyclohexane, a été déterminé en comparant la constante de vitesse k_c à celle $(k_c)_o$ extrapolée à une dilution quasi infinie. Dans ce dernier cas en effet, les interactions entre molécules aromatiques

---

(*) On obtient des résultats sensiblement identiques en considérant les valeurs de k_t et R_o obtenues pour les autres solutés étudiés (DPH, PPO, PBD) [33].

sont négligeables ; on a donc : $p_M \approx 1$, $p_D \approx 0$, $\Lambda \approx 0$ et l'expression de la constante de diffusion $\mathcal{D}$ donnée par la relation (27), se réduit à

$$\mathcal{D} \approx (D_M)_o$$

où $(D_M)_o$ représente le coefficient de diffusion du composé aromatique dans le cyclohexane ; en désignant par $(D_Q)_o$ la quantité analogue pour la substance inhibitrice, on peut alors écrire :

$$\frac{k_c}{(k_c)_o} = \frac{p_M(D_M + \Lambda) + p_D D_D + D_Q}{(D_M)_o + (D_Q)_o} \qquad (33)$$

soit encore

$$\Lambda = \frac{1}{p_M}\left[\frac{k_c}{(k_c)_o}[(D_M)_o + (D_Q)_o] - (p_M D_M + p_D D_D + D_Q)\right] \qquad (34)$$

Dans cette relation, les divers paramètres, à l'exception de ceux qui sont affectés de l'indice o, varient en fonction de la teneur du système en solvant aromatique. Les probabilités p_M et p_D pour les diverses solutions étudiées peuvent être déduites

des données obtenues au chapitre II. Pour évaluer le paramètre D_M, on admet qu'il est égal au coefficient de diffusion brownienne de la substance aromatique non excitée, lequel doit être sensiblement identique pour le benzène et ses homologues qui ont des dimensions moléculaires et des viscosités voisines. On prendra donc, pour D_M, les valeurs publiées par Mc CALL et DOUGLAS [76] et concernant le coefficient de diffusion du benzène en solution dans le cyclohexane ; notons que pour le solvant aromatique non dilué :

$$D_M = 2,25 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

alors que pour le cyclohexane pur :

$$(D_M)_o = 1,88 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Pour la constante D_Q dans les solvants purs, on supposera de même qu'elle est identique à celle déterminée par CALDWELL et BABB [77] pour le tétrachlorure de carbone dans le benzène :

$$D_Q = 1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Par ailleurs, d'après KULKARNI et coll. [78], dans le cyclohexane :

$$(D_Q)_o = 1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Comme, à notre connaissance, il n'existe pas de données sur la diffusion du tétrachlorure de carbone dans les mélanges de benzène et de cyclohexane, nous admettrons que, dans ceux-ci, le coefficient D_Q varie linéairement avec la fraction molaire du solvant aromatique.

La quantité D_D, enfin, peut être évaluée à partir du coefficient de diffusion du monomère, en utilisant les relations établies par STOKES [79] :

$$D_D \approx 0,8\ D_M$$

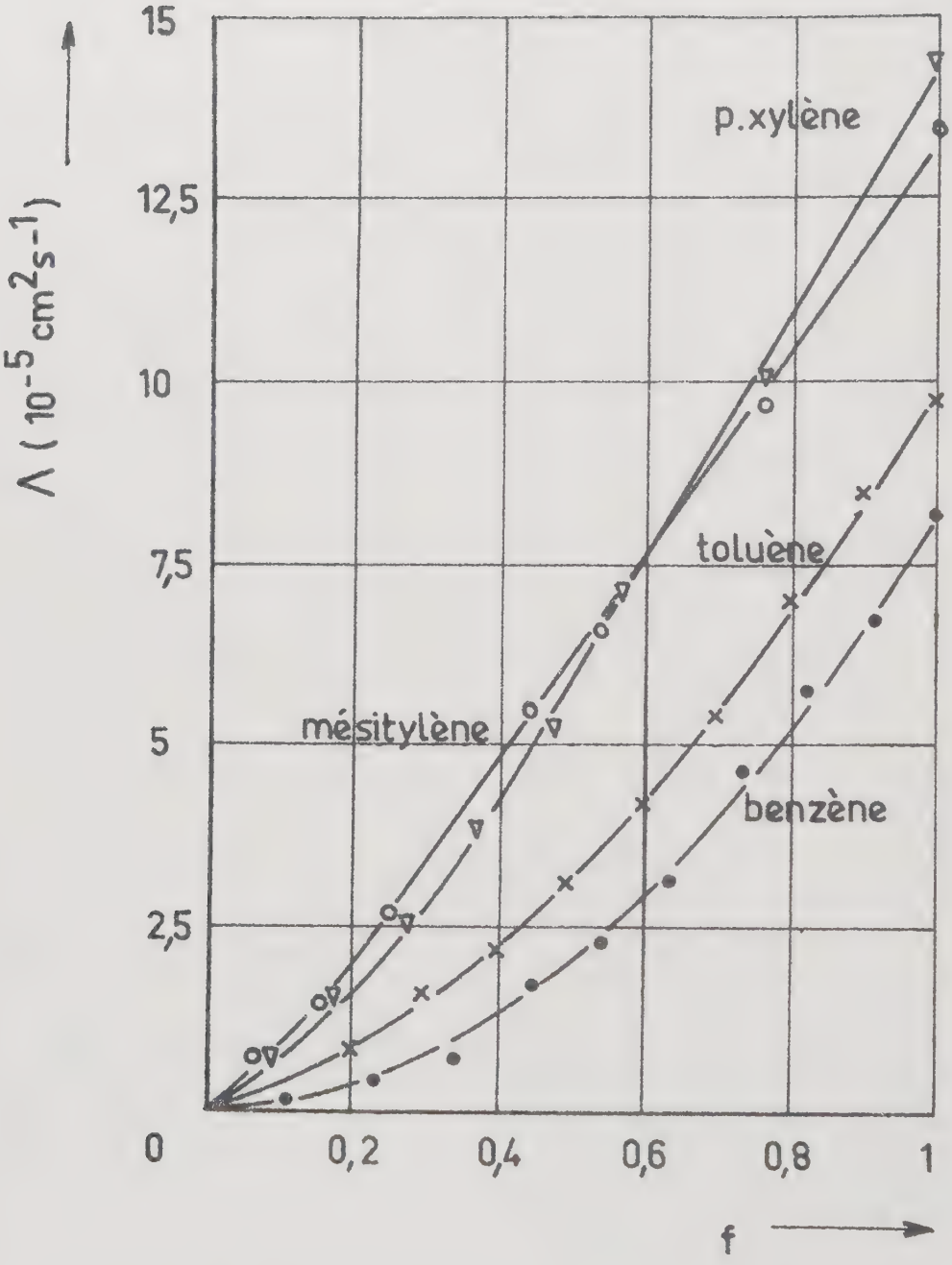
ou

$$D_D \approx 0,7\ D_M$$

selon que le dimère est de forme sphérique ou ellipsoïdale.
En l'absence d'informations précises sur la structure des excimères, nous adopterons la valeur intermédiaire donnée par :

$$D_D \approx 0,75\ D_M$$

Les valeurs de la constante de migration Λ, que nous avons obtenues à l'aide des données expérimentales concernant k_c (figures



Variation du coefficient de migration Λ en fonction de la fraction molaire f des solvants aromatiques dans le cyclohexane.

Figure 13

12 a et b) et en déterminant les autres paramètres de la relation (34) selon les méthodes que nous venons d'indiquer, sont portées dans la figure 13 en fonction de la fraction molaire f du benzène et de ses dérivés dans le cyclohexane.

On note tout d'abord qu'en accord avec l'analyse théorique de la migration de l'énergie dans les liquides, le facteur Λ augmente avec la proportion du solvant aromatique. Cette variation est approximativement linéaire dans le cas du para-xylène et du mésitylène comme le prévoient les relations (26) et (24'). Pour le benzène et le toluène les écarts par rapport à une droite sont plus importants ; pour conclure qu'ils sont effectivement significatifs, il faudrait cependant pouvoir tenir compte des erreurs faites en estimant, par les méthodes d'approximation signalées plus haut, les coefficients D_M et D_D ; ceci est encore impossible en l'absence d'informations précises sur la diffusion des molécules aromatiques et du tétrachlorure de carbone dans les mélanges du cyclohexane avec le benzène et ses dérivés.

Les valeurs obtenues pour le coefficient de migration Λ dans les solvants aromatiques purs présentent un intérêt particulier.

TABLEAU VII

	$\frac{k_c}{(k_c)_o}$	P_M	P_D	$P_M D_M + P_D D_D$ ($10^{-5} cm^2 s^{-1}$)	Λ ($10^{-5} cm^2 s^{-1}$)			
					(a)	(b)	(c)	(d)
Benzène	2	0,30	0,70	1,9	8,0	30	-	-
Toluène	3,1	0,55	0,45	2,0	9,5	17	-	-
p.Xylène	4,1	0,60	0,40	2,1	14,0	14	~13	9,5
Mésitylène	4,2	0,65	0,35	2,1	13,0	-	-	-

Valeurs dans les solvants non dilués

(a) nos résultats, (b) d'après TANIELIAN [65], (c) d'après NAFISI-MOVAGHAR et coll. [75], (d) d'après AMATA et LUDWIG [70].

Nous les rappelons dans le tableau VII, ainsi que les différentes données numériques utilisées pour les déduire de la relation (34). A titre de comparaison, on indique également les valeurs du coefficient de migration que l'on peut tirer des mesures des paramètres k_c et $(k_c)_o$ effectuées par d'autres auteurs [65,70,75]. Si l'on tient compte de l'imprécision sur Λ (difficile à estimer en raison des hypothèses relatives aux coefficients de diffusion) et de ce que ces auteurs ont souvent opéré dans des conditions expérimentales (techniques, pureté des produits,...) différentes, l'accord entre les divers résultats peut être considéré comme satisfaisant pour le p.xylène. Dans le cas du benzène et du toluène, par contre, l'écart entre nos estimations et celles de TANIELIAN est important.

Connaissant le coefficient de migration, on peut évaluer l'ordre de grandeur de l'énergie moyenne $< U >$ d'interaction par résonance entre molécules voisines dans les liquides aromatiques à partir des relations (23) et (24). En prenant, pour les paramètres intervenant dans ces expressions, les données numériques suivantes, que l'on peut considérer comme typiques pour le benzène [80,81] :

$N = 8$; $R = 5$ Å ; $\mathcal{A} = 0,1$; $\alpha = 1,25 \times 10^{-3}$ eV (10 cm^{-1})

on trouve avec $\Lambda \approx 10^{-4}$ cm^2 s^{-1} , $< U > \approx 6,5 \times 10^{-4}$ eV ce qui

correspond à un nombre d'onde de 5 cm^{-1}. Une telle valeur est effectivement du même ordre de grandeur que celle envisagée habituellement pour l'énergie d'interaction de résonance entre des molécules de benzène ou de ses dérivés, distantes d'environ 5 Å [82,83].

E. CONCLUSION

Cette étude du processus de transfert d'énergie dans les solutions aromatiques nous conduit donc à confirmer l'analyse effectuée antérieurement au laboratoire et proposant l'existence de deux phénomènes distincts : une migration de l'énergie du premier état singulet S_1 par résonance entre molécules aromatiques voisines, suivie d'un passage de l'excitation sur le soluté.

Ce travail complète le précédent à divers titres. Tout d'abord, l'emploi d'un inhibiteur de fluorescence (tétrachlorure de carbone) modifie le mécanisme de la seconde étape, lequel implique ici une interaction solvant-soluté à très courte distance et la formation transitoire d'un complexe par transfert de charge. Sur le plan expérimental ensuite, le phénomène de migration a pu être étudié plus en détail en examinant, pour quatre solvants, l'effet de la dilution par le cyclohexane. Enfin, l'analyse des résultats est plus précise dans ce travail puisqu'on tient compte

de l'existence des excimères.

Toutefois, en l'absence d'informations sur certains processus intervenant dans le mécanisme global et sur les valeurs des coefficients de diffusion des molécules excitées, nous avons souvent été conduits - comme les autres auteurs d'ailleurs - à faire des hypothèses qui peuvent être discutées. Si les imprécisions qui en résultent ne sont pas de nature à modifier les conclusions générales signalées ci-dessus, les valeurs du coefficient de migration Λ obtenues ne doivent toutefois être considérées que comme des ordres de grandeur , qui demandent encore à être précisés. Des travaux complémentaires portant sur des milieux organiques de structure différente (cristaux mixtes notamment) sont actuellement en cours et devraient apporter des renseignements intéressants.

C H A P I T R E IV

ETUDE DE LA PHOTODISSOCIATION SENSIBILISEE DES SOLUTIONS AROMATIQUES DE TETRACHLORURE DE CARBONE ET DE CHLOROFORME

Une réaction photochimique est dite sensibilisée lorsque le réactant (A) est activé indirectement, par l'intermédiaire d'un composé différent (B) qui absorbe seul le rayonnement incident. De nombreuses réactions de ce type, mettant en jeu un transfert d'énergie d'excitation du composé B à la substance A, sont connues [84,85,86]; citons par exemple l'isomérisation cis-trans du stilbène sensibilisée par les cétones [87], la dimérisation du cyclopentadiène en présence de benzophénone et l'initiation de la polymérisation du styrène par des métaux carbonylés ($Mn_2(CO)_{10}$ et $Re_2(CO)_{10}$) [86].

Dans le cas particulier des solutions aromatiques, KALLMANN-OSTER [28] et HAMILL et coll. [15] ont montré que

la photodissociation du soluté pouvait être sensibilisée par le solvant. Ainsi par exemple, le tétrachlorure de carbone, bien que transparent à 254 nm, est décomposé par un rayonnement de cette longueur d'onde lorsqu'il est en solution dans le benzène. KALLMANN-OSTER [28] interprète ce résultat par un transfert d'énergie du benzène sur un niveau dissociatif du tétrachlorure de carbone, lequel se décompose alors en deux radicaux.

Cet auteur a montré, de plus, qu'il existait dans ces solutions une corrélation entre le phénomène de la photodissociation sensibilisée et celui de l'extinction de la fluorescence. En effet, le taux de formation de radicaux et l'intensité de fluorescence du composé aromatique varient, avec la concentration en inhibiteur, en sens inverse et les valeurs des constantes de transfert d'énergie estimées dans les deux cas sont très voisines. Cette observation peut s'interpréter dans le cadre du mécanisme de l'extinction de la fluorescence, établi au chapitre I, si l'on admet que la désactivation du complexe par transfert de charge excité

$(M^{\pm}Q^{-})^{*}$, résultant de l'association de la molécule fluorescente excitée et de celle d'inhibiteur, conduit à la dissociation de ce dernier.

Dans le but de vérifier cette interprétation et de recueillir des informations plus complètes sur le mécanisme de l'extinction de la fluorescence des solvants aromatiques par les dérivés chlorés du méthane, nous avons repris l'étude expérimentale de la photolyse, par le rayonnement ultraviolet de 254 nm, des solutions de tétrachlorure de carbone et de chloroforme dans le benzène et nous l'avons étendue au cas des autres solvants aromatiques non dilués, toluène, p.xylène et mésitylène.

Les résultats de cette étude seront exposés et discutés à la fin du présent chapitre. Auparavant nous donnerons une description des techniques expérimentales et nous établirons les expressions théoriques des rendements quantiques de formation des radicaux, en partant d'un schéma cinétique où il sera tenu compte des conclusions établies au cours des chapitres précédents concernant l'équilibre monomère-excimère

et la formation des complexes par transfert de charge entre molécules excitée et inhibitrice.

A. CONDITIONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les mesures ont été faites sur des solutions faiblement concentrées de tétrachlorure de carbone ($[Q]<10^{-2}M$) dans les quatre solvants aromatiques (benzène, toluène, p.xylène et mésitylène) et de chloroforme ($[Q]<25x10^{-2}M$) dans le toluène. Ces solutions étaient contenues dans des ampoules identiques à celles décrites au chapitre I et dégazées par la technique, déjà mentionnée, de congélations et de pompages successifs.

Le rendement quantique de la photodissociation a été mesuré en dosant les radicaux libres R° apparaissant dans les solutions irradiées, par la technique classique de l'interception par un radical libre stable : le diphényl-picryl-hydrazile (DPPH). Cette méthode, dont la validité a été établie à plusieurs reprises [88,89,13], présente l'avantage d'une mise en oeuvre simple et convient bien pour l'étude entreprise ici [89].

La réaction d'interception étant stoechiométrique, il suffit de doser la quantité de DPPH disparue au cours de l'irradiation pour connaître la quantité de radicaux formés.

Le rendement quantique de production de ceux-ci $\emptyset(R)$ est alors donné par $\emptyset(-DPPH)$, nombre de molécules de DPPH disparaissant par photon absorbé. Pour déterminer ce rendement, il faut donc évaluer le nombre de photons reçus par la solution et la quantité d'intercepteur consommée durant l'exposition au rayonnement ultra-violet.

L'irradiation a été effectuée au moyen d'une lampe à vapeur de mercure à basse pression, délivrant essentiellement (97 %) un rayonnement de 254 nm. Un filtre (en verre Vycor) était néanmoins placé autour de cette source, afin d'arrêter les radiations de longueur d'onde plus courte, notamment celle de 185 nm qui peut être émise par ce type de lampe [90]. Les cuves, contenant les solutions, étaient animées d'un double mouvement de rotation : l'un autour de l'axe de la source lumineuse, de manière à éliminer les effets d'une éventuelle anisotropie d'émission, l'autre, autour de leur axe, en vue d'obtenir une irradiation homogène de tout l'échantillon.

Le flux de photons ($1,1 \times 10^{15}$ photons/$cm^3 \times s$) a été déterminé par actinométrie, selon la méthode de PARKER [91],

basée sur la photoréduction du ferrioxalate de potassium et la mesure par colorimétrie de la concentration des ions ferreux apparaissant en solution. Le rendement quantique de la réaction de réduction a été pris égal à 1,25.

Le dosage de DPPH se fait par photométrie dans la bande d'absorption caractéristique de cet intercepteur (maximum autour de 520 nm), laquelle disparaît lorsque DPPH se combine avec un radical. Nous avons effectué nos mesures à l'aide d'un spectrophotomètre BECKMAN, en choisissant une longueur d'onde de 725 nm, afin de pouvoir doser, sous une épaisseur de 1 cm, des concentrations élevées ($\approx 10^{-3}$ M). En début d'irradiation, la teneur en intercepteur était de l'ordre de 8×10^{-4} M; elle diminuait ensuite linéairement avec la dose de rayonnement, jusqu'à une concentration critique d'environ 4×10^{-4} M, limite en deçà de laquelle la disparition des radicaux par des processus autres que l'interception (recombinaison essentiellement) deviennent notables. L'irradiation était arrêtée avant que cette concentration critique ne soit atteinte.

La méthode utilisée appelle les deux remarques suivantes:

- l'action directe du rayonnement de 254 nm sur le tétrachlorure de carbone et le chloroforme n'est pas à envisager, puisque la transparence de ces deux composés est pratiquement totale dans ce domaine spectral. On peut, de même, négliger l'absorption du rayonnement par DPPH, car, même aux concentrations maximales employées, la fraction de l'énergie incidente absorbée par cette substance n'excèdait pas 0,5 %. On admettra donc, par la suite, que seules les molécules de solvant sont excitées lors de l'irradiation.

- On sait que les groupements NO_2 confèrent aux composés sur lesquels ils sont fixés des propriétés inhibitrices de fluorescence [20,52]. L'existence de tels groupements sur la molécule de DPPH permettait donc de prévoir, pour ce composé, un effet d'extinction que nous avons effectivement mis en évidence. Il était nécessaire, dans notre travail, de tenir compte de cet effet puisqu'il modifie la durée de vie des molécules excitées et entraîne, de ce fait, une variation du rendement de transfert d'énergie et de la dissociation photosensibilisée.

TABLEAU VIII

1)	a) $M + h\nu \rightarrow M^*$ b) $M^* + M \rightleftharpoons D^*$ } S^*	excitation et mise en équilibre	
2)	$S^* \rightarrow M$(ou 2M) + $h\nu'$	fluorescence	k_f
3)	$S^* \rightarrow M$(ou 2M) + chaleur	désactivation interne	k_i
4)	$S^* \rightarrow 2R^\cdot$	dissociation en radicaux	k_r
5)	$S^* + I \rightarrow M$ (ou 2M) + I	désactivation induite par l'intercepteur	k_I
6)	$S^* + Q \rightarrow C^*$	formation d'un complexe excité	k_c
7)	$C^* \rightarrow M$ (ou 2M) + $2R^\cdot$	désactivation avec formation de radicaux	k'_r
8)	$C^* \rightarrow M$ (ou 2M)+Q+chaleur	désactivation sans formation de radicaux	k'_i
9)	$R + I \rightarrow RI$	interception des radicaux ($R^\cdot$ et $R'^\cdot$)	K_I

Schéma cinétique des principales réactions qui apparaissent dans une solution d'un composé inhibiteur Q dans un solvant M, soumise à l'action d'un rayonnement ultra-violet d'énergie $h\nu$. S^* : espèce excitée, C^*: complexe par transfert de charge activé, $R^\cdot$ et $R'^\cdot$: radicaux, I : intercepteur de radicaux, ν' fréquence de la radiation de fluorescence; l'astérisque figure l'excitation.

B. SCHEMA CINETIQUE ET EXPRESSIONS ANALYTIQUES DES GRANDEURS MESURABLES

Les principales réactions, qui prennent naissance dans une solution d'inhibiteur Q soumise à l'action d'un rayonnement absorbé par le solvant aromatique M, sont résumées dans le tableau VIII. Les réactions (1a et 1b) représentent l'excitation des molécules du milieu et la mise en équilibre entre les formes monomère ($M^* + M$) et excimère (D^*). Comme nous l'avons vu au chapitre II, la rapidité avec laquelle s'établit cet équilibre permet de ne considérer qu'une espèce excitée unique que nous symbolisons par S^*. En ce qui concerne les processus de désactivation de cette dernière, remarquons qu'il est tenu compte (réaction 5) de l'action inhibitrice de l'intercepteur de radicaux I. En l'absence d'informations sur le mécanisme de la dégradation de l'énergie d'excitation de la forme excimère par l'inhibiteur $Q^{(*)}$ nous schématisons le processus global de désexcitation de S^* par la réaction (6) :

$$S^* + Q \xrightarrow{k_c[Q]} C^*$$

(*) Une hypothèse vraisemblable est que l'inhibition des excimères se fait selon :

$$D^* + Q \rightarrow (M^*Q^-)^* + M$$

Dans les processus de désactivation du complexe C^*, nous considérerons séparément ceux qui conduisent à la dissociation de l'inhibiteur (réaction 7) et ceux qui n'entraînent qu'une transition non radiative sans formation de radicaux (réaction 8).

La technique d'analyse employée ne permet pas de distinguer entre les radicaux provenant du composé aromatique et du dérivé chloré; les équations cinétiques s'écrivent donc, compte tenu de l'effet de l'intercepteur sur les molécules excitées :

$$\frac{d[R]}{dt} = 2\,k_r[S^*] + 2\,k'_r[C^*] - K_I[I][R]$$

$$\frac{d[C^*]}{dt} = k_c[S^*][Q] - (k'_r + k'_i)[C^*]$$

$$\frac{d[S^*]}{dt} = K[M] - (k_i + k_f + k_r + k_I[I] + k_c[Q])[S^*]$$

où K est une constante qui dépend de l'intensité du rayonnement d'excitation et du coefficient d'absorption de M.

Dans le cas d'un régime stationnaire :

$$\frac{d[R]}{dt} = \frac{d[S^*]}{dt} = \frac{d[C^*]}{dt} = 0$$

ce qui permet d'établir :

$$[S^*] = \frac{K[M]}{k_i+k_f+k_r+k_I[I]+k_c[Q]} = \frac{K[M]}{1/\theta_i+k_c[Q]}$$

où $\theta_i = (k_i + k_f + k_r + k_I[I])^{-1}$ est la durée de vie moyenne de l'espèce excitée S^* en présence d'intercepteur uniquement;

$$[C^*] = \frac{k_c[Q]}{k'_r+k'_i} \cdot \frac{K[M]}{1/\theta_i+k_c[Q]},$$

et

$$K_I[I][R] = K[M]\left[\frac{2k_r}{1/\theta_i+k_c[Q]} + \frac{k_c[Q]}{1/\theta_i+k_c[Q]} \cdot \frac{2k'_r}{k'_r+k'_i}\right]$$

On en déduit le rendement quantique de formation de radicaux:

$$\phi_{(R)} = \frac{K[I][R]}{K[M]} = \frac{2\theta_i k_r}{1+\theta_i k_c[Q]} + \frac{\theta_i k_c[Q]}{1+\theta_i k_c[Q]} \cdot \frac{2k'_r}{k'_r+k'_i} \qquad (35)$$

En l'absence d'inhibiteur ([Q] = 0), on a le rendement quantique de formation ϕ_o pour le solvant pur :

$$\phi_o = 2\ \theta_i k_r$$

C. RESULTATS ET DISCUSSION

1) Solvants purs

L'irradiation des solvants aromatiques purs à des doses très élevées (jusqu'à 10^{20} photons par cm^3)n'a révélé qu'une consommation infime (inférieure à 5 %) de DPPH, due sans doute à la photolyse de traces d'impuretés résiduelles, car la faible diminution de la teneur en intercepteur observée n'apparaît qu'en début d'exposition. Nous admettrons donc

que la dissociation des molécules excitées de solvant est négligeable ($k_r = 0$) dans ces conditions (*), soit :

$$\phi_o = 2\,\theta_i k_r = 0$$

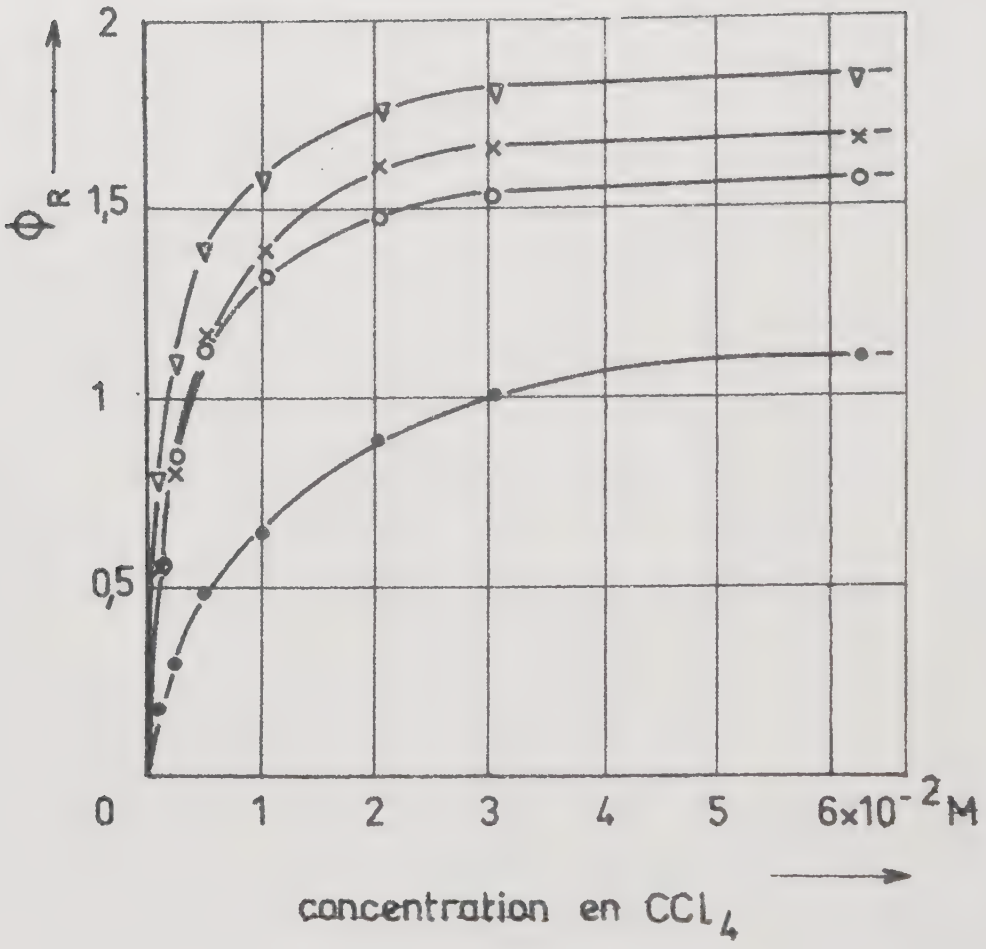
Ce résultat confirme celui de GIBSON et coll. [93], qui n'ont décelé aucune décomposition du benzène en solution dans l'E.P.A. (mélange d'éther, d'isopentane et d'éthanol) à la température ordinaire. Il est en accord également avec ceux de BRICE-SMITH et coll. [94] qui, bien qu'ayant mis en évidence la formation de fulvène dans le benzène liquide irradié, ont montré que ce composé devait se former directement par isomérisation de C_6H_6 et non par recombinaison radicalaire.

(*) Dans un travail antérieur [92], nous avons signalé une action photolytique de la radiation de 254 nm sur les solvants aromatiques. Ce résultat erroné était dû au fait que le rayonnement incident comportait une radiation de 185 nm [90]; celle-ci a été éliminée, dans nos expériences ultérieures, à l'aide du filtre en Vycor.

Comme la probabilité de transition (radiative ou non) de l'état S_1 des molécules aromatiques vers l'état fondamental est très faible [95], ce résultat indique que la principale voie de désactivation du niveau S_1 consiste en une conversion dans l'état triplet T_1 le plus bas, suivie d'une désexcitation non radiative $T_1 \rightarrow S_o$ (seule compatible avec l'absence d'émission de phosphorescence dans ces composés à l'état liquide [96]).

2) Solutions

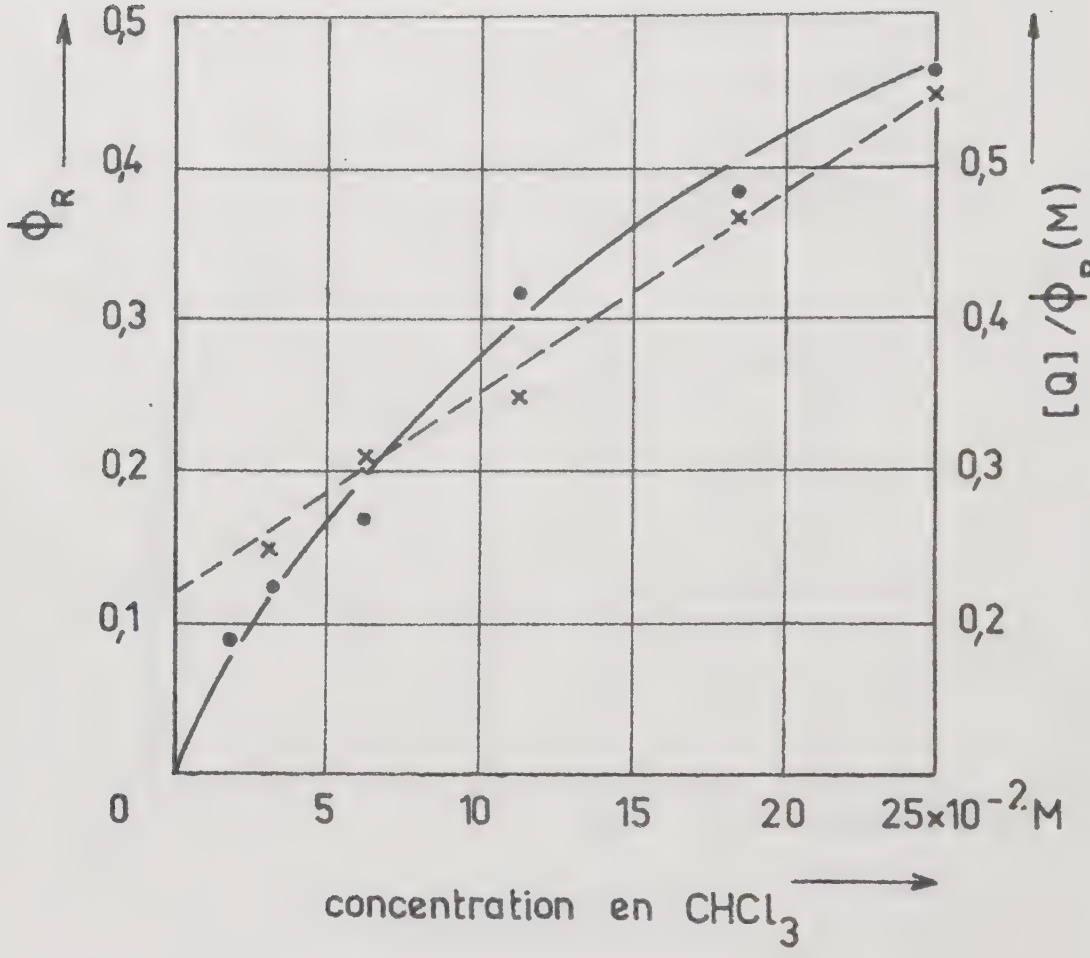
En présence de tétrachlorure de carbone ou de chloroforme, par contre, nous avons observé, comme G. KALLMANN-OSTER, une formation de radicaux qui ne peut s'expliquer - compte tenu du résultat précédent et du fait que ces deux solutés n'absorbent pas la radiation de 254 nm - que par un transfert d'énergie du solvant aromatique sur une espèce susceptible de se dissocier. Notre étude précédente (chapitre I) nous amène à penser que ces derniers proviennent de la décomposition du complexe par transfert de charge (C^*), et plus particulièrement de la rupture d'une liaison C-Cl



Variation du rendement quantique Φ_R de formation de radicaux dans les solutions dégazées de tétrachlorure de carbone dans le :

● benzène, x toluène, ▽ p.xylène, o mésitylène

Figure 14



Variation du rendement quantique ϕ_R de formation de radicaux (●) et du rapport $[Q]/\phi_R$ (x) dans les solutions dégazées de chloroforme dans le toluène.

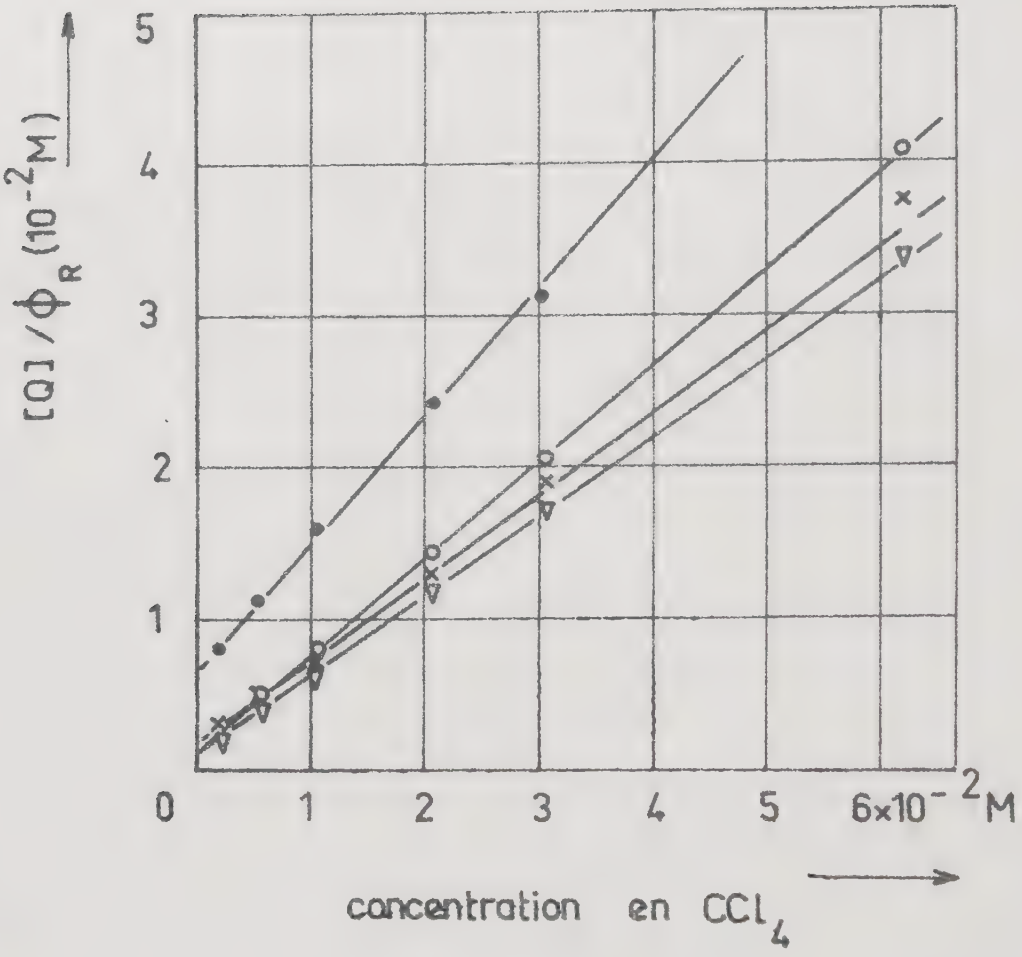
Figure 15

de l'inhibiteur engagé dans le complexe. L'énergie d'une telle liaison (2,9 et 2,88 eV respectivement dans CCl_4 et $CHCl_3$ [97]) est en effet inférieure à celle d'une liaison C-H (≈ 4 eV [98]) ou C-C (≈ 5 eV [98]) dans le benzène.

A l'appui de cette hypothèse (formation d'un complexe, puis dissociation de ce dernier par rupture d'une liaison C-Cl), notons qu'un mécanisme analogue a été récemment proposé par MULLIKEN [99] pour interpréter les réactions de photocondensation de la triéthylamine, catalysées par le tétrachlorure de carbone [100], et que, par ailleurs, il a été reconnu [101] que les radicaux formés par radiolyse γ des solutions aromatiques renfermant du tétrachlorure de carbone provenaient essentiellement de la décomposition de ce dernier.

Les variations, en fonction de la teneur en inhibiteur, des rendements quantiques de formation de radicaux sont représentées sur les figures 14 et 15 pour les différents systèmes étudiés.

En ce qui concerne les solutions contenant du tétrachlorure de carbone (figure 14), on note que le rendement $\emptyset(R)$



Variation du rapport $[Q]/\phi_R$ dans les solutions dégazées de tétrachlorure de carbone dans le :
• benzène, x toluène, ∇ p.xylène, o mésitylène

Figure 16

croît rapidement lorsque la concentration augmente, puis tend vers une valeur limite A. Pour vérifier si une telle variation - moins accentuée dans le cas du chloroforme (figure 15, courbe en trait plein) - est bien en accord avec le schéma cinétique proposé, il est commode d'écrire la relation (35) dans laquelle on prend $\emptyset_o = 2\,\theta_i k_r = 0$, sous la forme :

$$\frac{[Q]}{\emptyset(R)} = \frac{1}{A\theta_i k_c} + \frac{[Q]}{A} \qquad \left(\text{avec } A = \frac{2k'_r}{k'_r + k'_i}\right) \qquad (36)$$

qui prévoit une variation linéaire de la quantité $[Q]/\emptyset(R)$ en fonction de la concentration en inhibiteur. On constate sur les figures 15 et 16 que nos résultats vérifient bien l'expression précédente.

Celle-ci montre, de plus, que la quantité $\theta_i k_c$ - dont on peut déduire, connaissant θ_i, la constante de vitesse k_c de formation du complexe - peut être déterminée à partir

TABLEAU IX

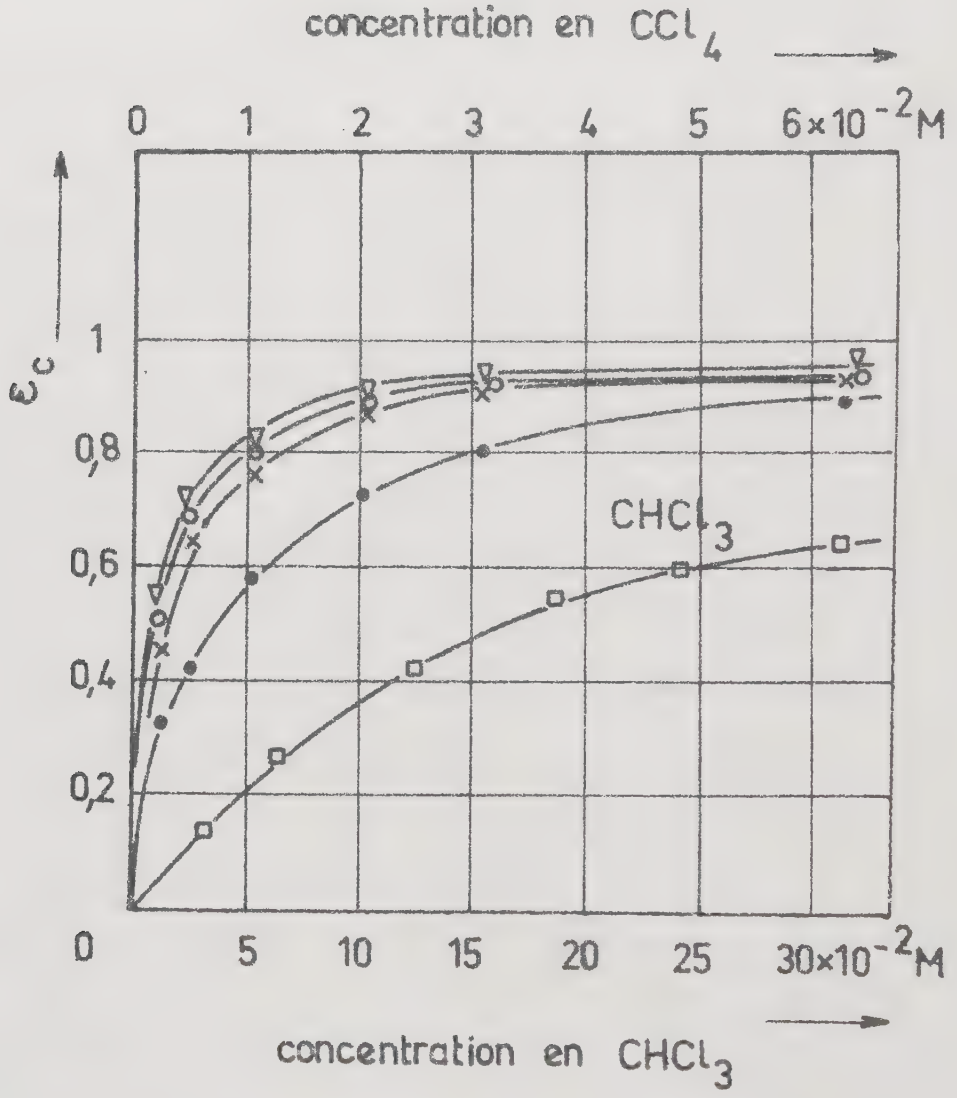
Solutions	$\theta_i k_c$ (M)	θ_i (ns)	k_c ($10^9 M^{-1} s^{-1}$)		A
			(a)	(b)	
Benzène - CCl_4	137	15,2	9	9	1,1
Toluène - CCl_4	350	14,5	24	25,9	1,7
p.xylène - CCl_4	470	14,4	33	38	1,8
Mésitylène - CCl_4	410	15,9	26	29,5	1,6
Toluène - $CHCl_3$	6	14,5	(a) 0,4	(c) 0,2	-

valeurs obtenues : (a) par l'étude de la photolyse
(b) par l'étude de l'extinction (chapitre III)
(c) par l'étude de l'extinction (chapitre I)

des droites expérimentales, en calculant le rapport de la pente à l'ordonnée à l'origine. Nous indiquons dans le tableau IX, les valeurs de $\theta_i k_c$ pour les divers systèmes étudiés, ainsi que celles des durées de vie θ_i (mesurées en présence d'intercepteur) et des constantes de vitesse k_c. On remarquera notamment que ces dernières sont très voisines de celles que nous avons obtenues précédemment en étudiant la photoluminescence (chap.III). Ceci confirme que l'extinction de la fluorescence des solvants aromatiques par CCl_4 et $CHCl_3$, et la photodécomposition sensibilisée de ces dérivés chlorés constituent bien deux phénomènes liés à l'existence d'un même complexe transitoire de réaction, lequel, dans notre hypothèse, résulte d'une interaction par transfert de charge.

La probabilité ε_c de la formation de ce complexe, c'est-à-dire le rendement du transfert d'énergie solvant-complexe, peut être déterminée à l'aide de l'expression :

$$\varepsilon_c = \frac{k_c[Q]}{k_f+k_i+k_I[I]+k_c[Q]} = \frac{\theta_i k_c[Q]}{1+\theta_i k_c[Q]}$$



Variation du rendement de transfert ε_c en fonction de la concentration en inhibiteur, pour des solutions dégazées :

- de chloroforme dans le toluène (□)
- de tétrachlorure de carbone dans divers solvants aromatiques (● benzène, x toluène, ▽ p.xylène, ○ mésitylène).

Figure 17.

qui se déduit des relations cinétiques données ci-dessus. Sur la figure 17, où l'on représente les variations de ϵ_c en fonction de [Q], on constate que l'efficacité de ce transfert tend rapidement, dans le cas de tétrachlorure de carbone, vers des valeurs voisines de l'unité. On comprend dès lors pourquoi, lorsque la teneur en inhibiteur augmente (figure 14), le rendement de formation de radicaux ne dépasse pas une certaine limite A. Cette dernière est, en effet, atteinte à des concentrations pour lesquelles le transfert d'énergie solvant-complexe est pratiquement total.

La figure 17 montre également, qu'à concentrations égales, ce transfert est beaucoup moins efficace avec le chloroforme qu'avec le tétrachlorure de carbone. Cette observation s'interprète bien à la lumière des résultats obtenus au chapitre précédent, puisque nous avons vu que la formation du complexe par transfert de charge $(M^{\pm}Q^{-})^{*}$ est moins probable avec le chloroforme en raison de la faible affinité électronique de ce composé.

Notons enfin (figure 14 et dernière colonne du tableau IX) que, pour un inhibiteur donné (CCl_4), les valeurs limites du rendement de formation de radicaux A sont diffé-

rentes dans les quatre solvants aromatiques. Ce résultat est un argument supplémentaire en faveur de l'hypothèse de la formation transitoire d'un complexe entre molécules excitées et inhibitrices. En effet, l'expression de A, obtenue à partir de la relation (36) :

$$A = \frac{2k'_r}{k'_r + k'_i}$$

montre que ce rendement maximal ne dépend que des constantes cinétiques k'_r et k'_i relatives à l'espèce excitée qui se dissocie en radicaux. Si l'on admettait un passage de l'énergie des molécules de solvant excitées sur celles de tétrachlorure de carbone, suivi de la dissociation de ces dernières, selon le schéma :

$$S^* + Q \rightarrow M \text{ (ou } 2M) + Q^* \begin{cases} \xrightarrow{k'_r} 2R^\cdot \\ \xrightarrow{k'_i} Q + \text{chaleur} \end{cases}$$

les valeurs de A devraient être sensiblement identiques dans les quatre solvants aromatiques, puisque les constantes k'_r et k'_i seraient alors caractéristiques de la même molécule excitée Q^*. Dans l'hypothèse de la formation du complexe, par contre, l'espèce excitée C^* subissant la décomposition, varie d'un solvant à l'autre, et l'on conçoit que les probabilités de désactivation k'_r et k'_i (et par suite A) soient différentes. L'examen des valeurs de A (tableau IX) montre ainsi que pour les composés examinés ici, les processus de dissociation en radicaux du complexe sont prépondérants et que leur importance relative varie avec le nombre de substituants méthyle du noyau benzénique. Il est difficile de donner actuellement une interprétation de cette dernière observation.

Notons encore que dans tous les cas le rendement limite A est inférieur à 2, valeur escomptée si $k'_i = 0$.

D. CONCLUSION

L'hypothèse de la formation d'un complexe par transfert de charge activé entre molécules excitée de solvant et

inhibitrice (CCl_4 et $CHCl_3$) permet donc d'interpréter à la fois les phénomènes de photodissociation sensibilisée et d'extinction de la fluorescence.

De tels complexes peuvent être considérés comme des pièges qui capteraient l'énergie d'excitation du milieu (origine de l'extinction) pour la dissiper ensuite essentiellement par dissociation de l'inhibiteur (origine de la photodécomposition sensibilisée). En examinant la variation des rendements de formation de radicaux, issus de cette dissociation, il est ainsi possible d'étudier les processus de transfert intermoléculaire de l'énergie d'excitation. Cette technique sera mise à profit, au cours du chapitre suivant, pour analyser les phénomènes de transfert mettant en jeu des niveaux d'excitation plus élevés que le premier état singulet.

C H A P I T R E V

TRANSFERTS DE L'ENERGIE D'EXCITATION DANS LES SOLUTIONS AROMATIQUES SOUMISES AUX RAYONNEMENTS IONISANTS

La formation par les particules chargées d'états moléculaires d'énergie E, à la suite de transitions électroniques de moment dipolaire $\vec{\mu}$ et de force d'oscillateur f, résulte essentiellement de collisions dont la section efficace est approximativement proportionnelle à $|\vec{\mu}|^2$ ou au rapport f/E [102]. Dans le cas des molécules aromatiques, l'excitation directe de l'état singulet le plus bas S_1, interdite pour des raisons de symétrie, est alors peu probable; les transitions les plus fréquentes conduisent, par contre, à des niveaux singulets(S_n) d'énergie élevée, voisine de celle du premier état d'ionisation [103,104]. Les molécules activées sur ces niveaux sont très rapidement soumises à des processus non radiatifs, conduisant, soit à l'ionisation (pour les états superexcités), soit

à une réorganisation de la structure du cycle benzénique avec dissociation ou isomérisation, soit enfin au niveau d'excitation le plus bas S_1 (par conversion interne). Les divers états singulets primaires S_n présentent un ensemble de caractères communs, notamment une valeur élevée du moment de transition et une durée de vie Θ très courte ($\Theta \leq 10^{-12}$ s [105,106]); par la suite, nous considérerons donc les molécules excitées primaires comme une espèce activée unique que nous désignerons par M^{**}.

Dans les solvants aromatiques soumis aux rayonnements nucléaires, des processus de transfert d'énergie sont susceptibles de se produire à partir des niveaux S_1 , peuplés par conversion interne $S_n \rightarrow S_1$. En raison de la brièveté de la durée de vie des états S_n, le transfert d'énergie à un soluté à partir de ces états était considéré couramment comme peu probable. Cependant KALLMANN-OSTER a pu montrer dans un travail récent [28] que, sous l'effet des rayons X, le chloroforme en solution dans le benzène subissait une dissociation sensibilisée, qui ne peut s'expliquer que par un transfert d'énergie solvant-soluté impliquant des niveaux élevés puisque ce phénomène n'est pas observé (comme nous l'avons nous-mêmes constaté - chap. IV) lorsque le benzène est excité par un rayonne-

ment ultra-violet de 254 nm. De plus, selon ce même auteur la radioluminescence des solutions aromatiques de PBD est éteinte par le chloroforme, alors que la fluorescence sensibilisée de ces solutions n'est pas affectée par la présence de l'inhibiteur : ceci implique (dans le premier cas) l'existence d'un passage de l'énergie du benzène au PBD par interaction des niveaux élevés, seul processus sur lequel le chloroforme soit susceptible d'agir.

VOLTZ a montré par ailleurs [27] qu'en raison de l'importance de la quantité $|\vec{\mu}|^2$ pour la transition $S_n \leftarrow S_o$, des processus de transfert d'énergie par résonance entre molécules voisines sont susceptibles de se produire à partir des états S_n pouvant donner naissance à un phénomène de migration de l'énergie, semblable à celui mis en évidence pour l'énergie d'excitation de l'état S_1.

Compte tenu de ces données théoriques et expérimentales, il nous a paru intéressant de reprendre l'étude du transfert dans les solutions aromatiques irradiées par les rayonnements γ, en utilisant comme accepteurs d'énergie le tétrachlorure de carbone et le chloroforme, dont le mode d'interaction avec les molécules excitées de solvant a déjà été considéré dans ce travail. Le choix

de ces composés présentait ici un certain nombre d'avantages :

- dans les deux cas , en effet, le passage de l'énergie du donneur à l'accepteur est mis en évidence de manière simple, par dosage des radicaux résultant de la dissociation du complexe par transfert de charge qui se forme entre les deux espèces ;

- de plus, avec le chloroforme, qui ne réagit pratiquement pas avec les molécules excitées à l'état S_1 (chapitre I et IV), on étudie sélectivement le transfert à partir des niveaux élevés, et avec le tétrachlorure de carbone, qui capte l'énergie des états S_n et S_1, on analyse les deux processus de transfert.

Dans la première partie de ce chapitre, nous établirons à l'aide d'un schéma cinétique l'expression du rendement radiochimique (G) de formation des radicaux. La validité de ces expressions, et par suite celle du schéma cinétique, sera ensuite vérifiée en examinant expérimentalement la variation de la quantité G en fonction de la teneur de la solution en accepteur, ce qui nous permettra de déterminer un certain nombre de paramètres caractérisant les mécanismes envisagés. Nous pourrons alors discuter de la nature et de l'importance des processus de transfert, et montrer, notamment, qu'une migration de l'énergie dans le sol-

TABLEAU X

1)	$M \rightarrow M^{**}$	excitation	
2)	$M^{**} \rightarrow 2\ R^{\bullet}$	dissociation en radicaux	K_r
3)	$M^{**} \rightarrow M$ ou X	désexcitation transformation chimique	K_d
4)	$M^{**} \rightarrow M^{*}$	conversion interne	K_i
5)	$M^{**} + Q \rightarrow C^{**}$	formation	K_c
6)	$C^{**} \rightarrow M + Q$	désactivation d'un complexe	K'_i
7)	$C^{**} \rightarrow M + 2R'^{\bullet}$	dissociation en radicaux	K'_r
8)	$S^{*} \rightarrow M$ (ou 2M)	désexcitation (radiative ou non)	k_i
9)	$S^{*} + Q \rightarrow C^{*}$	formation	k_c
10)	$C^{*} \rightarrow Q+M$ (ou 2M)	désactivation d'un complexe	k'_i
11)	$C^{*} \rightarrow 2R'^{\bullet}+M$ (ou 2M)	dissociation en radicaux	k'_r

M : solvant, Q : soluté inhibiteur, X : produit, $R^{\bullet}$ et $R'^{\bullet}$: radicaux M^{**} : molécules hautement excitées, S^{*} : espèce excitée (monomère ou dimère) dans l'état singulet le plus bas, C^{**} et C^{*} : complexes par transfert de charge.

vant peut avoir lieu par résonance entre états moléculaires élevés S_n.

A. SCHEMA CINETIQUE ET EXPRESSIONS DES RENDEMENTS RADIOCHIMIQUES

Le tableau X indique les principales réactions susceptibles de prendre naissance dans une solution, à faible concentration d'un composé Q dans un solvant aromatique M, irradiée par un rayonnement ionisant. L'excitation directe des niveaux S_1 étant négligeable, on n'envisage que la formation initiale de molécules (M^{**}) activées dans des états S_n de grande énergie. Les phénomènes intramoléculaires très rapides auxquels celles-ci sont soumises (dissociation, désactivation non radiative et conversion interne $S_n \rightarrow S_1$) sont illustrés par les réactions 2,3 et 4 ; la formation, avec l'accepteur, d'un complexe par transfert de charge transitoire C^{**}, et l'évolution de ce dernier (désactivation et dissociation) sont représentées par les processus 5 à 7. Les quatre dernières réactions se rapportent aux espèces excitées (monomère ou dimère) dans l'état singulet le plus bas ; leur cinétique est analogue à celle déjà considérée au chapitre IV ; on notera cependant que dans la réaction 8, on inclut ici les divers modes de désactivation spontanée de S^*.

D'après ce schéma, trois processus ((2), (7) et (11)) con-

duisent à la formation de radicaux. Leurs rendements quantiques respectifs sont :

a) pour la dissociation des molécules M^{**} :

$$\rho_{M^{**}} = \frac{2\,K_r}{K_r+K_i+K_d+K_c[Q]} = \frac{2\,K_r\Theta}{1+\Theta\,K_c[Q]}$$

$\Theta = (K_r+K_i+K_d)^{-1}$ désignant la durée de vie moyenne de M^{**} en l'absence d'inhibiteur ;

b) pour la décomposition du complexe C^{**} :

$$\rho_{C^{**}} = \frac{K_c[Q]}{K_r+K_i+K_d+K_c[Q]} \cdot \frac{2K'_r}{K'_r+K'_i} = \frac{\Theta\,K_c[Q]}{1+\Theta\,K_c[Q]} \cdot B$$

où $B = \frac{2K'_r}{K'_r+K'_i}$ représente la probabilité de dissociation de C^{**} ;

c) pour la dissociation du complexe C^{*} :

$$\rho_{C^{*}} = \frac{K_i}{K_r+K_i+K_d+K_c[Q]} \cdot \frac{k_c[Q]}{k_i+k_c[Q]} \cdot \frac{2\,k'_r}{k'_i+k'_r}$$

$$= \frac{\Theta\,K_i}{1+\Theta\,K_c[Q]} \cdot \epsilon_c \cdot A$$

où $\epsilon_c = k_c[Q](k_i+k_c[Q])^{-1}$ et $A = 2k'_r(k'_r+k'_i)^{-1}$

sont respectivement, comme au chapitre précédent, les probabilités du transfert $M^* \rightarrow Q$ et de la décomposition en radicaux du complexe C^*.

Le rendement quantique global ρ de formation de radicaux est donc :

$$\rho = \rho_{M^{**}} + \rho_{C^{**}} + \rho_{C^*}$$

$$= \frac{\Theta}{1+\Theta\ K_c[Q]} [2K_r + K_c[Q].B + K_i.\epsilon_c.A]$$

et le rendement radiochimique G - nombre de radicaux formés pour une énergie absorbée de 100 eV - est alors donné par :

$$G = G_{S_n} \cdot \rho$$

$$= \frac{1}{1+\Theta\ K_c[Q]} [G_o+\Theta\ K_c[Q]G_\infty+G_{S_1}\epsilon_c A] \qquad (37)$$

G_{S_n} et $G_{S_1} = G_{S_n}.^{\Theta}K_i$ étant les rendements radiochimiques de formation de molécules excitées dans les états S_n et S_1, et

$G_o = G_{S_n} . 2K_r \Theta$ et $G_\infty = G_{S_n} . B$ les rendements de production de radicaux respectivement pour le solvant pur et pour une solution (à concentration quasi infinie en accepteur) dans laquelle le transfert d'énergie $M^{**} \rightarrow Q$ serait total.

Cette relation (37), qui prend en considération les deux processus $M^{**} \rightarrow Q$ et $M^{*} \rightarrow Q$, est générale et peut donc s'appliquer au cas des solutions de tétrachlorure de carbone. Si la formation du complexe par transfert de charge n'a pas lieu à partir du premier niveau des molécules excitées de solvant (cas du chloroforme), la quantité ε_c est nulle et l'on a :

$$G = \frac{1}{1+\Theta K_c[Q]} (G_o + \Theta K_c[Q].G_\infty) \quad . \qquad (38)$$

B. ETUDE EXPERIMENTALE

Notre étude a porté sur les mêmes systèmes que ceux déjà examinés au chapitre IV : solutions de chloroforme dans le benzène et le p.xylène, et de tétrachlorure de carbone dans les quatre solvants aromatiques (benzène, toluène, p.xylène, mésitylène). Les divers mélanges, contenus dans des ampoules en quartz, étaient dégazés , puis irradiés par le rayonnement γ émis par une source

TABLEAU XI

	G_o		G_{S_1} mesuré	G_{S_1} calculé	G_∞	$G_{S_n} = G_\infty/A$	$^{\ominus}K_c$ (M^{-1})
	(a)	(b)	(c)	(d)	(c)		
Benzène - $CHCl_3$	0,80	0,85	-	-	5,5	-	65
p.Xylène - $CHCl_3$	1,30	-	-	-	8,5	-	60
Benzène - CCl_4	0,80	0,85	0,5	0,5	6,2	5,5	60
Toluène - CCl_4	1,16	1,20	0,8	0,9	8	5,0	60
p.Xylène - CCl_4	1,30	-	1,5	1,4	10,5	6,0	60
Mésitylène - CCl_4	1,65	-	2,0	1,6	12,5	8,0	60

(a) valeurs obtenues dans ce travail

(b) valeurs tirées de [110]

(c) valeurs estimées à l'aide de la relation (37) avec $^{\ominus}K_c = 60\ M^{-1}$

(d) valeurs estimées à l'aide de données fournies par LIPSKY [108].

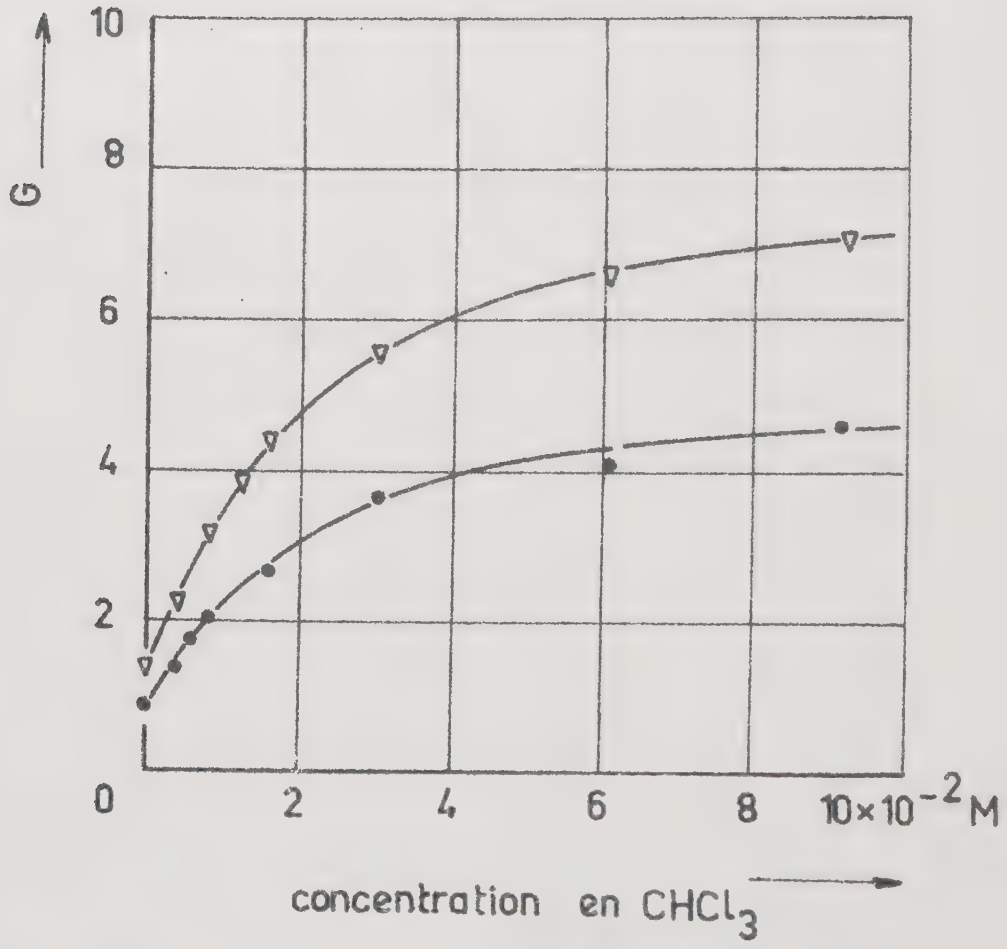
de ^{60}Co d'environ 3.000 Ci. Le débit de dose, déterminé par la méthode de FRICKE en prenant $G(-Fe^{+++}) = 15,6$, était de $14,4 \times 10^8$ eV/cm^3 x h. Les radicaux formés étaient dosés par la technique d'interception, à l'aide de diphényl-picryl-hydrazyle, décrite au chapitre IV.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1) Solvants purs

Les rendements radiochimiques G_o de formation de radicaux dans les solvants purs sont indiqués dans le tableau XI. Les valeurs, pour le benzène (0,80) et le toluène (1,16), sont en bon accord avec celles déterminées par d'autres auteurs (seconde colonne du tableau) ; pour le p.xylène et le mésitylène, nous n'avons pas trouvé de données dans la littérature.

L'augmentation de G_o avec le nombre de substituants méthyle doit sans doute être attribuée au fait que, lorsqu'on passe du benzène au mésitylène, le liquide pur renferme une proportion croissante de groupements aliphatiques dont on sait que la stabilité vis-à-vis des rayonnements ionisants est très inférieure à celle du noyau benzénique.



Variation du rendement radiochimique G de formation des radicaux en fonction de la concentration en chloroforme dans les solutions dégazées dans le benzène (•) et le p.xylène (▽).

Figure 18

2) Solutions de chloroforme

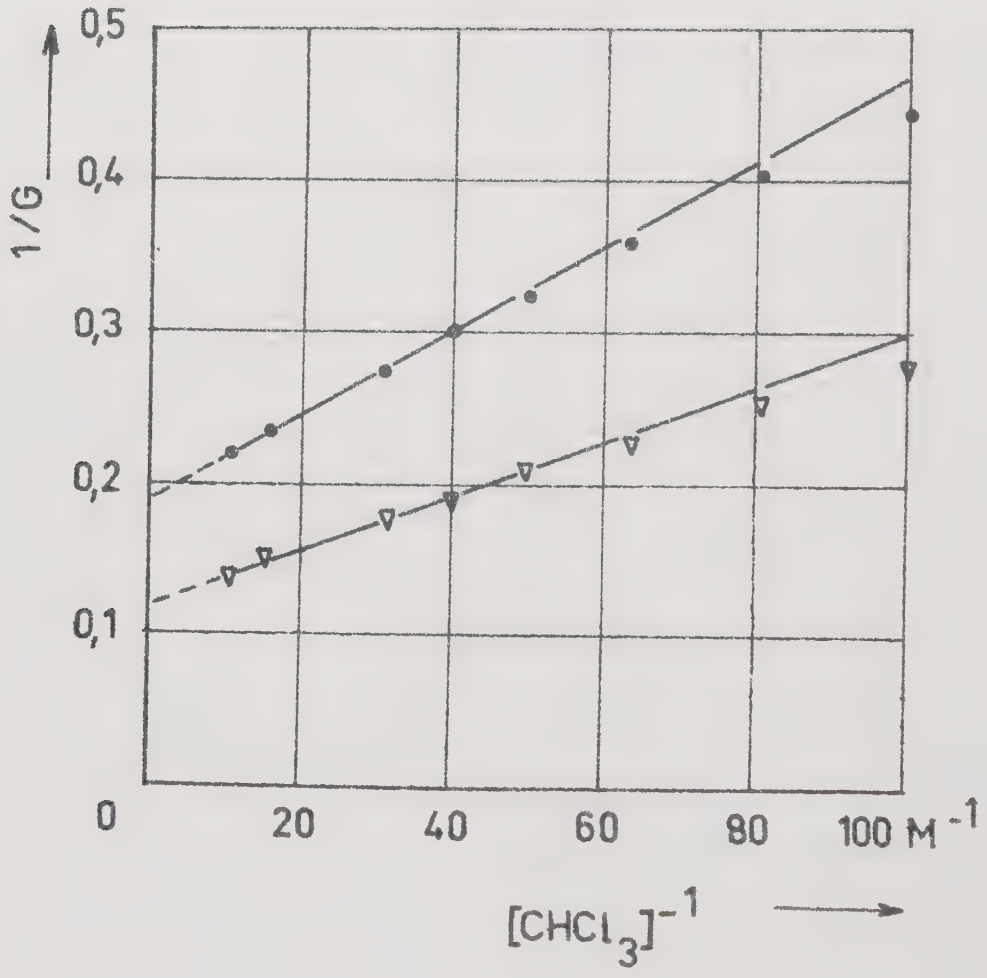
Les courbes de la figure 18 montrent la variation du rendement radiochimique G en fonction de la teneur [Q] en chloroforme. Etant donné qu'aux faibles concentrations ([Q] ≤ 10^{-1} M) utilisées ici, l'action directe du rayonnement γ sur le composé dissous peut être négligée, l'accroissement important de G que nous observons en présence de chloroforme, résulte de la dissociation sensibilisée de ce composé, laquelle ne peut être due ici qu'à un transfert d'énergie à partir des niveaux élevés du solvant, comme l'avait déjà montré KALLMANN-OSTER [28].

On peut s'assurer de la validité du schéma cinétique en représentant graphiquement la variation de 1/G en fonction de l'inverse de la concentration. L'expression (38) peut, en effet, se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{G} = \frac{\Theta\, K_c[Q]}{G_o+\Theta\, K_c[Q]\, G_\infty} + \frac{1}{G_o+\Theta\, K_c[Q]\, G_\infty}$$

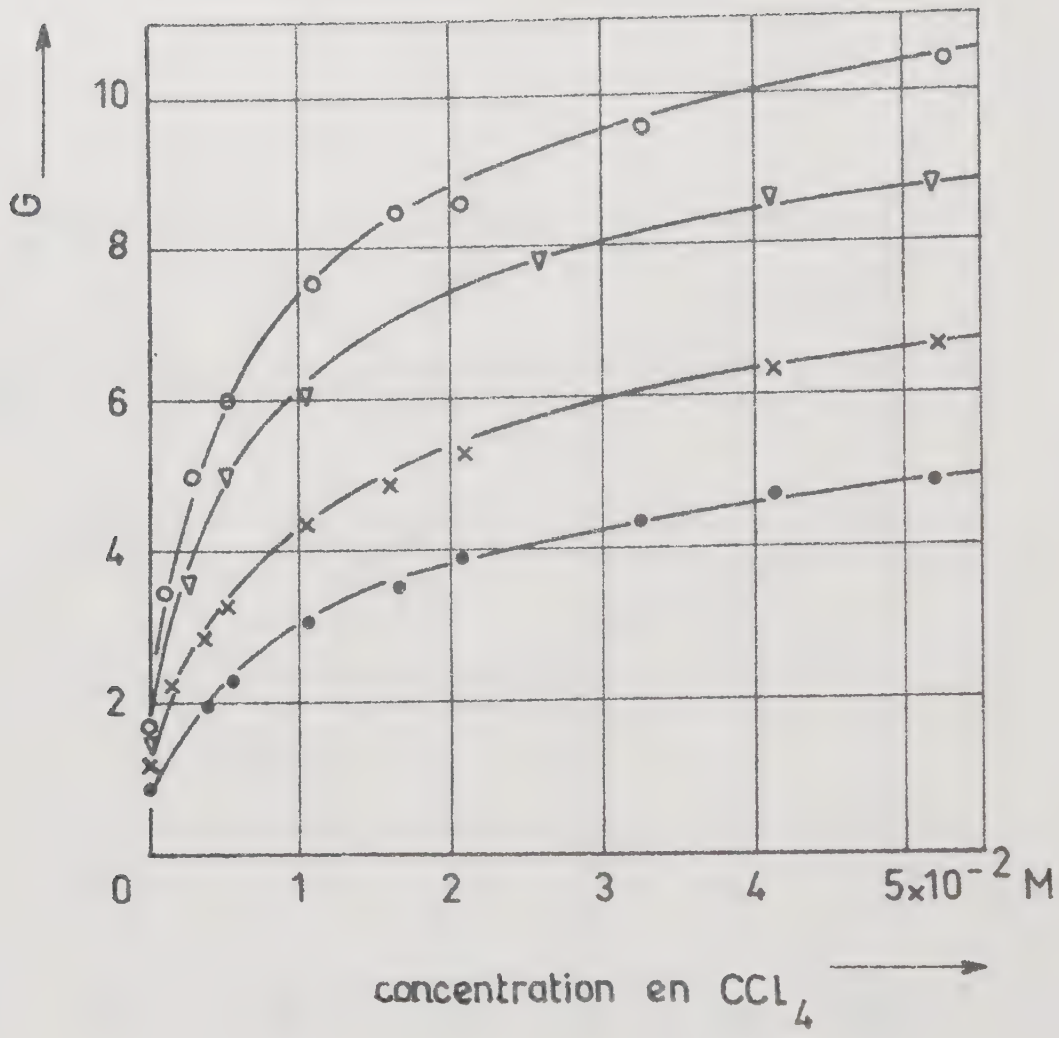
laquelle, pour des teneurs suffisamment élevées (telles que $G_\infty > \frac{G_o}{\Theta K_c[Q]}$) doit tendre vers :

$$\frac{1}{G} \approx \frac{1}{G_\infty} + \frac{1}{\Theta K_c[Q] G_\infty}$$



Variation de 1/G en fonction de l'inverse de la concentration dans les solutions dégazées de chloroforme dans le benzène (•) et le p.xylène (▽)

Figure 19



Variation du rendement radiochimique G de formation de radicaux dans les solutions dégazées de tétrachlorure de carbone dans le

• benzène, x toluène, ▽ p.xylène, ○ mésitylène

- traits pleins :

courbes calculées à l'aide de la relation (37) et des valeurs du tableau XI

- points :

résultats expérimentaux.

Figure 20

Sur la figure 19, on constate que cette relation, qui prévoit une variation linéaire de la quantité 1/G en fonction de 1/[Q], est bien vérifiée expérimentalement dans le domaine de concentrations tel que [Q] > 0,015 M environ.

L'ordonnée à l'origine des droites obtenues fournit alors la valeur de G_∞ et le rapport de l'ordonnée à l'origine à la pente celle de la "constante de transfert" Θ K_C. Les résultats enregistrés pour les solutions dans le benzène et le p.xylène sont indiqués dans le tableau XI : on remarque qu'aux erreurs expérimentales près (estimées à 15 % environ), les valeurs de la constante Θ K_C sont identiques dans les deux solvants et de l'ordre de 60 M^{-1}.

3) Solutions de tétrachlorure de carbone

Les courbes de la figure 20 représentent la variation du rendement radiochimique G en fonction de la teneur en tétrachlorure de carbone, pour des solutions dans le benzène et ses dérivés méthylés. L'interprétation de ces résultats est plus difficile que dans le cas du chloroforme, en raison de la possibilité d'un transfert d'énergie à partir de l'état S_1 du composé aromatique. L'existence d'un processus impliquant la participation

des niveaux élevés peut néanmoins se déduire du fait que si la dissociation sensibilisée de l'inhibiteur n'était due qu'aux molécules de solvant M^* excitées à l'état S_1, le rendement G observé devrait rester inférieur à 2 puisqu'on sait que G_{S_1} est de l'ordre de 1 [107,18], et que la décomposition du complexe $(M^{\pm}Q^-)^*$ donne au plus naissance à deux radicaux (chapitre IV).

L'analyse des courbes de la figure 20 à l'aide du schéma cinétique est également moins aisée que dans le cas précédent, car la relation (37), qui doit s'appliquer aux solutions de tétrachlorure de carbone, comporte trois paramètres inconnus (G_{S_1}, G_∞ et ΘK_C). Toutefois, la constante de transfert ΘK_C doit être, pour les quatre systèmes étudiés, peu différente de celle déterminée pour les solutions de chloroforme : d'une part, nous avons déjà constaté que cette constante dépendait peu de la nature du solvant aromatique ; d'autre part, elle ne doit pas varier beaucoup avec la nature de l'accepteur. En effet, le complexe par transfert de charge C^{**} se forme ici avec une molécule donatrice M^{**} excitée dans un état élevé et la probabilité d'interaction $M^{**} - Q$ dépend alors essentiellement du po-

tentiel d'ionisation du donneur (voir relation 5 (*)).

En prenant ainsi $\Theta K_c = 60\ M^{-1}$ et en tenant compte des valeurs de ϵ_c et de A obtenues au chapitre précédent, nous avons essayé d'ajuster les paramètres G_{S_1} et G_∞ de manière à faire coïncider les courbes calculées à l'aide de l'expression (37) avec les points expérimentaux. La figure 20 montre qu'un tel accord est réalisable avec les valeurs de G_{S_1} et de G_∞ indiquées dans le tableau XI. On peut donc considérer que le schéma cinétique proposé rend compte de manière satisfaisante des résultats enregistrés avec les quatre solutions, dans tout le domaine de concentration en tétrachlorure de carbone envisagé.

Il reste à discuter les valeurs numériques obtenues pour les paramètres G_{S_1}, G_∞ et ΘK_c et à vérifier si ces résultats sont en accord avec d'autres se trouvant dans la littérature.

C. DISCUSSION

1) Rendement radiochimique G_{S_1}

L'excitation directe des molécules dans l'état S_1 étant interdite, ce rendement doit être considéré comme le produit de

---

(*) Dans le cas des molécules excitées dans les états élevés S_n, le potentiel d'ionisation du donneur $(I_d - E_{S_n})$ est petit et le terme $\exp [-(I_d - E_{S_n})/kT]$ dans la relation (5) devient alors prépondérant.

celui G_{S_n}, de formation des états primaires d'excitation, par l'efficacité des processus de conversion interne $S_n \rightarrow S_1$. LIPSKY a montré que, dans ces conditions, la quantité G_{S_1} doit être proportionnelle à l'intégrale [108] :

$$J = \int \frac{\varepsilon(\nu)}{\nu} \beta(\nu) d\nu$$

étendue sur les bandes d'absorption correspondant à l'excitation des molécules dans les états élevés ; $\varepsilon(\nu)$ et $\beta(\nu)$ désignent respectivement le coefficient d'absorption et l'efficacité de la conversion interne vers le niveau S_1 de l'état créé par l'absorption d'un photon de fréquence ν. On a donc :

$$G_{S_1} = a\, J \qquad (39)$$

a étant une constante de proportionnalité. Dans le tableau XI nous comparons nos résultats expérimentaux à ceux calculés en prenant, dans la relation (39), les valeurs de l'intégrale J données par LIPSKY [108] et une constante a telle que les quantités G_{S_1} mesurée et calculée ainsi coïncident dans le cas particulier du benzène ; il apparaît que pour les autres solvants l'accord

reste bon, ce qui montre qu'en valeur relative nos résultats expérimentaux pour G_{S_1} varient bien conformément aux prévisions théoriques.

On dispose de peu de renseignements précis sur la valeur absolue du rendement G_{S_1} dans les liquides aromatiques. Pour le benzène, LIPSKY [107] a récemment estimé que le paramètre G_{S_1} était de l'ordre de un,ce qui peut être considéré en accord satisfaisant avec le résultat ($G_{S_1} = 0,5$) du présent travail, si l'on tient compte, en particulier, des causes d'erreur qui peuvent intervenir lors de l'exploitation de nos courbes expérimentales.

2) Rendement radiochimique G_∞

Nous avons vu que cette quantité s'exprime sous la forme

$$G_\infty = G_{S_n} \cdot B$$

où B est le rendement de formation de radicaux lors de l'évolution du complexe par transfert de charge transitoire C^{**}. Si l'on suppose que, pour se décomposer, ce complexe doit se trouver dans la même configuration que celui (C^*), formé à partir des états S_1, on a : B = A. Dans ces conditions, les données expéri-

mentales concernant les quantités G_∞ (tableau XI) et A (voir le chapitre précédent) permettent d'évaluer le rendement G_{S_n} ; les valeurs ainsi obtenues sont indiquées dans le tableau XI ; elles sont bien de l'ordre de grandeur généralement envisagé pour le rendement radiochimique de formation des états d'excitation primaires [109].

3) Constante de transfert K_c^Θ

La durée de vie Θ des états d'énergie élevée d'excitation des molécules aromatiques n'a pas encore pu être évaluée de manière très précise ; on admet généralement qu'elle est comprise entre 10^{-11} et 10^{-13} s [105,106]. Dans cette discussion, nous prendrons une valeur de $\Theta \approx 10^{-12}$ s ; la constante de vitesse K_c est alors de l'ordre de 6×10^{13} $M^{-1}s^{-1}$ pour les solvants aromatiques que nous avons étudiés.

Pour des raisons analogues à celles exposées lors de la discussion de l'expression théorique de la constante k_c de capture de l'énergie de l'état S_1 par le soluté (chapitre III), on peut montrer que le paramètre de vitesse K_c s'exprime sous la forme [27] :

$$K_c = 4\pi \frac{N_A}{1000} \Lambda_n R_o \qquad (40)$$

où R_o représente une distance critique de capture de l'énergie des états S_n par l'impureté, alors que Λ_n désigne le coefficient de diffusion de l'exciton moléculaire correspondant à la transition $S_n \leftarrow S_o$. Celle-ci étant caractérisée par un moment dipolaire élevé, l'exciton peut être décrit dans l'approximation du "couplage fort", et l'expression du coefficient de diffusion Λ_n s'écrit alors [27] :

$$\Lambda_n = \frac{2(UA)^2 R^2}{\hbar \alpha} \qquad (41)$$

où $\hbar = h/2\pi$ (h : constante de Planck) ; U représente l'énergie de résonance entre molécules voisines, séparées d'une distance R , A est le carré de l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde de vibration des états fondamental et excité, et α l'énergie de couplage entre les modes vibrationnels de la molécule aromatique et du milieu.

Dans le cas de la transition $^1E_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ qui est la plus probable pour le benzène excité par des particules, l'énergie d'interaction par résonance U est d'environ 0,1 eV pour une dis-

tance intermoléculaire R égale à 5 Å . En considérant pour les autres paramètres de la relation (41) les valeurs déjà utilisées au chapitre III ($\mathcal{A} = 0,1$ et $\alpha = 1,25 \times 10^{-3}$ eV), on trouve alors que

$$\Lambda_n \approx 0,5 \text{ cm}^2\text{s}^{-1} \quad .$$

Si l'on suppose par ailleurs que la distance critique R_o de capture de l'énergie des états S_n par les solutés est de l'ordre de 5 Å, on tire de l'expression (40) la valeur numérique de la constante de vitesse K_c :

$$K_c \approx 10^{14} \text{M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad ,$$

laquelle est bien de l'ordre de grandeur de celle déterminée dans notre travail ($\approx 6 \times 10^{13} \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

D. CONCLUSION

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus au cours de cette étude du phénomène de la radiodissociation sensibilisée des dérivés chlorés du méthane (CCl_4 et $CHCl_3$) par les solvants aromatiques peuvent donc s'interpréter en invoquant

l'existence d'un transfert d'énergie à partir des niveaux d'excitation élevés. Ce processus est caractérisé par une constante de migration Λ_n (voisine de 0,5 cm^2s^{-1}) nettement plus élevée que celle de la diffusion de l'énergie de l'état S_1 (Λ) dans le milieu (de l'ordre de 10^{-4} cm^2s^{-1}).

Pour compléter cette analyse qui ne peut être considérée que comme préliminaire, il faut envisager des recherches supplémentaires. En particulier, l'excitation sélective des différents niveaux des molécules aromatiques, par des rayonnement ultra-violets à la place des rayons γ, devrait rendre possible une étude plus précise du mécanisme de transfert d'énergie à partir des états élevés. On pourrait de cette manière estimer notamment l'importance d'autres processus de sensibilisation, mentionnés par divers auteurs [10,15,111], tels que les échanges de charge et l'attachement dissociatif des électrons lents (thermiques), apparaissant dans un milieu sous l'effet des rayonnements.

C O N C L U S I O N

Ce travail a été consacré à l'étude des processus de transfert intermoléculaire de l'énergie d'excitation électronique dans les solutions aromatiques soumises à des rayonnements ultra-violets ou γ. Comme solutés accepteurs d'énergie, nous avons utilisé des substances inhibitrices de fluorescence (tétrachlorure de carbone et chloroforme, le plus souvent) de structure électronique telle que le transfert à partir de l'état S_1 du solvant ne puisse avoir lieu par résonance. Dans ces conditions, la désactivation des molécules excitées du composé aromatique par celles de l'inhibiteur ne peut résulter que d'une interaction à très courte distance (de l'ordre du diamètre moléculaire), dont il importait tout d'abord de rechercher la nature.

Pour cela, nous avons déterminé, pour différentes solutions, la constante de vitesse de la réaction d'extinction de fluorescence, ainsi que le potentiel d'ionisation des molécules excitées et le potentiel de réduction de l'inhibiteur. L'analyse des résultats obtenus nous a amenés à conclure que le mécanisme de l'interaction

donneur-accepteur devait comporter, dans tous les cas envisagés, la formation transitoire d'un complexe par transfert de charge excité, lequel se désactive rapidement, soit par conversion non radiative à l'état fondamental, soit par dissociation en radicaux.

Ce mécanisme permet d'interpréter les différences de pouvoir inhibiteur de substances de structures voisines vis-à-vis d'un même composé fluorescent ; notamment, le fait - constaté par G.KALLMANN-OSTER, mais non expliqué par cet auteur - que l'émission de PBD est éteinte par le tétrachlorure de carbone, mais non par le chloroforme, tient à ce que l'affinité électronique de ce dernier est inférieure à celle du tétrachlorure. De même, la variation du phénomène d'extinction avec la nature du composé fluorescent (pour un inhibiteur donné) s'explique par les différences du potentiel d'ionisation des molécules excitées.

La formation, entre donneur et accepteur d'énergie, d'un complexe par transfert de charge susceptible de se décomposer en radicaux, rend également compte de la photodissociation sensibilisée des dérivés chlorés (CCl_4 et $CHCl_3$) en solution dans un solvant aromatique. Nous avons, en effet, pu établir que les constantes cinétiques de photodissociation sont identiques à celles qui carac-

térisent l'extinction de la fluorescence par ces composés, ce qui montre bien que les deux phénomènes résultent d'une même interaction moléculaire. Un indice supplémentaire en faveur d'un mécanisme impliquant la formation d'un complexe excité et non un passage de l'énergie entre molécules isolées, comme semble le suggérer KALLMANN-OSTER [28], est donné par le fait que le rendement quantique maximal de production de radicaux (déterminé à forte concentration, lorsque le rendement de transfert solvant-inhibiteur est égal à l'unité) dépend de la nature du solvant. Les valeurs obtenues pour ce rendement maximal (inférieures mais voisines de 2) montrent, de plus, que la dissociation est le principal mode de désactivation du complexe.

Pour compléter cette étude du mécanisme de transfert à partir du premier état du composé aromatique, nous avons examiné le rôle joué par les excimères dans le processus de migration de l'énergie d'excitation dans le solvant. En analysant l'influence de la dilution par un liquide inerte (cyclohexane) sur l'intensité et la courbe de déclin de la fluorescence du benzène et de ses dérivés méthylés, nous avons montré que dans le solvant pur, les vitesses de formation et de dissociation de ces espèces transitoires sont plus grandes que celles des processus de désactivation molé-

culaire . On peut alors considérer, en raison de la rapidité avec laquelle s'établit l'équilibre monomère ⇄ dimère, que l'on est en présence d'une espèce excitée unique, pouvant se trouver sous l'une ou l'autre de ces deux formes avec des probabilités que l'on a évaluées pour chaque solvant.

Tenant compte de ce que l'excitation est piégée lorsqu'elle est localisée sur un excimère, nous avons alors estimé le coefficient de diffusion Λ caractérisant le déplacement de l'énergie par migration intermoléculaire, en comparant les valeurs expérimentales de la constante cinétique d'extinction de la fluorescence (par le tétrachlorure de carbone) à celles calculées à partir de l'expression théorique établie par VOLTZ [27]. Les résultats obtenus pour les solvants purs ($\Lambda \approx 9 \times 10^{-5}$ $cm^2 s^{-1}$), ainsi que la variation du coefficient Λ en fonction de la dilution par le cyclohexane, sont en bon accord avec les prévisions auxquelles conduit l'analyse théorique du phénomène de migration, dont l'existence se trouve ainsi confirmée.

La dernière partie de notre travail a porté sur les processus de transfert dans les solutions aromatiques soumises aux rayonnements nucléaires, processus qui peuvent ici prendre naissance non seulement à partir des niveaux d'excitation les plus

bas du solvant, mais aussi à partir des états moléculaires de grande énergie engendrés par les particules chargées. En examinant la radiodissociation sensibilisée des deux accepteurs (chloroforme et tétrachlorure de carbone) déjà utilisés, nous avons pu étudier les deux types de réactions et déterminer la constante cinétique de transfert solvant-soluté par l'intermédiaire des niveaux élevés singulets S_n. La valeur très importante de cette constante ($\approx 10^{14}$ $M^{-1}s^{-1}$) implique une migration de l'énergie dans le solvant selon un mécanisme de type excitonique, compatible par ailleurs avec la forte interaction de résonance qui s'établit entre une molécule aromatique à l'état S_n et ses voisines à l'état fondamental. L'excitation initiale des niveaux élevés est donc suivie d'une migration très rapide de l'énergie ; le coefficient de diffusion Λ_n caractérisant ce déplacement a pu être estimé à 0,5 cm^2s^{-1} environ.

Dans les travaux antérieurs effectués au laboratoire, le transfert d'énergie était généralement étudié en observant l'émission de fluorescence du soluté utilisé pour capter l'énergie du substrat. La présente étude a montré les avantages de la méthode

consistant à employer des accepteurs susceptibles de se décomposer en radicaux, après formation avec le donneur de complexes par transfert de charge. Toutefois, nous n'avons donné ici de l'existence de ceux-ci que des preuves indirectes : des expériences sur des solutions congelées à très basse température devraient permettre de mettre en évidence ces associations moléculaires transitoires. Par ailleurs, des informations plus précises sur la migration de l'énergie des états singulets et triplets, d'énergie élevée (S_n ,T_n) et basse (S_1,T_1) devraient résulter d'une étude actuellement en cours portant sur des milieux rigides cristallisés et amorphes.

B I B L I O G R A P H I E

1. H.KAUTSKY, Biochem. Z., 1934, 274, 423.
2. J.FRANCK, C.S.FRENCH, T.T.PUCK, J. Phys. Chem., 1941,45,1268.
3. G.LAUSTRIAT, Thèse Sc.Phys., Strasbourg, 1960.
4. G.CARIO, J.FRANCK, Z.Physik, 1922,11,161.
5. J.PERRIN, Mlle CHOUCROUN, C.R.Acad.Sci., 1927,184,985.
6. E.J.BOWEN, Nature, 1944,153,653 ; J.Chem.Phys., 1945,13,306.
7. H.KALLMANN, M.FURST, Phys.Rev., 1950,79,859 ; ibid. 1951,81,853.
8. J.PERRIN, 2ème Conseil de Chimie, Solvay, Gauthier-Villars, Paris, 1925, p.322.
9. J.P.MANION, M.BURTON, J.Phys.Chem., 1952,56,560.
10. M.MAGAT, L.BOUBY, A.CHAPIRO, N.GILSON, Zeitsch.Elektrochem., 1958, 62,307.
11. V.A.KRONHAUS, Uspekhi Khimii, 1962,31,222.
12. D.B.PETERSON, T.ARAKAWA, D.G.WALMSLEY, M.BURTON, J.Phys.Chem. 1965,69,2880.
13. C.HEITZ, Thèse Sc.Phys., Strasbourg, 1967.

14. L.BOUBY, A.CHAPIRO, J.Chim.Phys., 1955,52,645.

15. W.VAN DUSEN, J.R. et W.M.HAMILL, J.Amer.Chem.Soc., 1962,84,3648.

16. H.KALLMANN, W.RIEDL, N.WORTHERSPOON, "The Fifth International Symposium on Free Radicals", Uppsala, Sweden, 1961.

17. E.J.BOWEN, R.LIVINGSTON, J.Am.Chem.Soc., 1954,76,6300.

18. J.B.BIRKS, "The Theory and Practice of Scintillation Counting", chap.7, Pergamon Press, Oxford, 1964.

19. F.PERRIN, Ann.Chim .Phys., 1932,17,283.

20. Th.FÖRSTER, "Fluoreszenz Organischer Verbindungen", Vandenhoek und Ruprecht, Göttingen, 1951.

21. D.L.DEXTER, J.Chem.Phys., 1953,21,836.

22. J.FRENKEL, Phys.Rev., 1931,37,1276.

23. A.S.DAVIDOV, "Theory of Molecular Exciton", Mc Graw-Hill, New-York, 1962.

24. J.WEISS, Trans.Far.Soc., 1939,35,48 ; Nature, 1943,152,3844.

25. R.S.MULLIKEN, J.Am.Chem.Soc., 1952,74,811.

26. R.L.PLATZMANN, The Vortex, 1962,23,8.

27. R.VOLTZ, Thèse, Sc.Phys., Strasbourg, 1965.

b) R.VOLTZ, à paraître.

28.a) G.KALLMANN-OSTER, H.KALLMANN, Nature, 1962,194,1033 ; "Internationales Lumineszenz-Symposium" (Riehl-Kallmann éd.), Thiemig Verlag, Munich, 1965 ; J.Chim.Phys., 1967,64,28.

b) G.KALLMANN-OSTER, Acta Phys.Polonica, 1964,26,435.

29. S.LIPSKY, "Internationales Lumineszenz-Symposium" (Riehl-Kallmann éd.), Thiemig Verlag, Munich, 1965,p.129.

30. H.KALLMANN, M.FURST, "Liquid Scintillation Counting", Pergamon Press, New-York, 1958.

31. M.AGENO, M.CHIZZOTO, R.QUERZOLI, Accad.Naz.Lincei, 1949,6,626.

32. J.B.BIRKS, Phys.Rev., 1954,94,1567 ; ibid, 1954,95,277.

33.a) R.VOLTZ, G.LAUSTRIAT, A.COCHE, C.R.Acad.Sci., 1963,257,1473 ; J.Chim.Phys., 1966,9,1253.

b) R.VOLTZ, J.KLEIN, C.TANIELIAN, H.LAMI, F.HEISEL, G.LAUSTRIAT, A.COCHE, Electronique Nucléaire, Paris, 1963.

c) R.VOLTZ, J.KLEIN, F.HEISEL, H.LAMI, G.LAUSTRIAT, A.COCHE, J.Chim.Phys., 1966,9,1259.

34. J.T.DUBOIS, J.W.VAN LOBEN SELS ,"Internationales Lumineszenz-Symposium" (Riehl-Kallmann éd.), Thiemig Verlag, Munich, 1965,p.109.

35. J.B.BIRKS, Communication au 10ème Symposium sur les Compteurs à scintillations et à Semiconducteurs, Washington, 1966.

36. M.DURUP, J.Chim.Phys., 1966,63,485.

37. W.R.WARE, J.Phys.Chem., 1962,66,455.

38. H.TSUBOMURA, R.S.MULLIKEN, J.Am.Chem.Soc., 1960,82,5966.

39. S.P.MC GLYNN, R.SUNSERI, N.CHRISTOPHOROU, J.Chem.Phys., 1962, 37,1818.

40. M.KASHA, J.Chem.Phys., 1952,20,71.

41. H.LEONHARDT, A.WELLER, "Luminescence of Organic and Inorganic Materials" (Kallmann-Spruch éds.) J.Wiley, New-York, 1962,p.74.

42. F.J.STRIETER, D.H.TEMPLETON, J.Chem.Phys., 1962,37,161.

43. R.ANDERSON, J.M.PRAUSNITZ, J.Chem.Phys., 1963,39,1225.

44. S.LEACH, R.LOPEZ DELGADO, C.R.Ac.Sci., 1963,256,1299.

45. R.S.MULLIKEN, W.B.PERSON, Ann.Rev.Phys.Chem., 1962,13,107.

46. R.S.MULLIKEN, J.Chim.Phys., 1964,61,20.

47. G.BRIEGLEB, "Elektronen Donator-Acceptor Komplexe", Springer, Göttingen, 1961.

48. J.B.BIRKS, L.G.CHRISTOPHOROU, Proc.Roy.Soc., 1964,A277,571.

49. H.O.HOOPER, J.Chem.Phys., 1964,41,599.

50. S.GLASSTON, K.J.LAIDER, H.EYRING, "Theory of Rate Processes", Mc Graw-Hill, New-York, 1941.

51. R.DAUDEL, "Theorie Quantique de la Réactivité Chimique", Gauthiers-Villars, Paris, 1967,p.16.

52. V.N.KERR, F.N.HAYES, D.G.OTT, Int.J.Appl.Rad.Isot., 1956,1,284.

53. R.FOSTER, Nature,1959,183,1253.

54. G.BRIEGLEB, Angew.Chem., 1964,3,617.

55. R.S.BECKER, E.CHEN, J.Chem.Phys., 1966,45,2403.

56. V.PLAZANET, Thèse 3°cycle, Strasbourg, 1968.

57. A.MACCOL, Nature, 1949,163,178.

58. M.E.PEOVER, Nature, 1961,191,302.

59. Th.A.B.ROCHON, J.Am.Chem.Soc., 1957,79,1853.

60. F.FIQUET-FAYARD, "Actions Chimiques et Biologiques des Radiations", 8ème série, (H.Haïssinsky, éd.), Masson, Paris, 1965.

61. N.MATAGA, T.OKADA, K. EZUMI, International Conference on Luminescence, Budapest, 1966.

62. I.V.IVANOVA, G.A.MOKEEVA, B.Ya.SVESNIKOV, Opt.and Spectr., 1962,5,325.

63. J.B.BIRKS, C.L.BRAGA, M.D.LUMB, Proc.Roy.Soc., 1965,A283,1392.

64. C.L.BRAGA, Ph.D.Thesis, Manchester, 1965.

65. C.TANIELIAN, Thèse Sc.Phys., Strasbourg, 1965.

66. I.B.BERLMAN, "Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules", Acad.Press, New-York,1965,42.

67. J.KLEIN, F.HEISEL, H.LAMI, G.LAUSTRIAT, International Conference on Luminescence, Budapest, 1966.

68.a) G.PFEFFER, Thèse Sc.Phys., Strasbourg, 1965 ;

b) G.PFEFFER, H.LAMI, G.LAUSTRIAT, A.COCHE, C.R.Acad.Sci., 1963, 257,434.

69. J.R.GREENLEAF, T.A.KING, International Conference on Luminescence, Budapest, 1966.

70. C.D.AMATA, P.K.LUDWIG, J.Chem.Phys., 1967,47,3540.

71. J.O.HIRSCHFELDER, C.F.CURTIS, R.B.BIRD, "Molecular Theory of Gases and Liquids", J.Wiley, New-York, 1954.

72. K.F.HERZFELD, T.A.LITOVITZ, "Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves", Acad.Press, New-York, 1959.

73. S.CHANDRASEKHAR, Rev.Mod.Phys., 1943,15,1.

74. M.V.SMOLUCHOWSKI, Physik.Zeit., 1916,17,557.

75. NAFISI-MOVAGHAR, J.BIRKS, K.RAZI-NAQVI, Proc.Phys.Soc., 1967, 91,449.

76. D.W.Mc CALL, D.C.DOUGLAS, J.Phys.Chem., 1967,71,987.

77. G.S.CADWELL, A.L.BABB, J.Phys.Chem., 1956,60,51.

78. M.V.KULKARNI, G.F.ALLEN, P.A.LYONS, J.Phys.Chem., 1965,69,2491.

79. R.H.STOKES, J.Phys.Chem., 1965,69,4012.

80. G.ROTH, Z.Naturfor., 1963,18a, 516.

81. Th.FÖRSTER, "Modern Quantum Chemistry" (O.Sinanoglu éd.) vol.3 Acad.Press, New-York, 1966.

82. D.FOX, O.SCHNEPP, J.Chem.Phys., 1955,23,767.

83. D.P.CRAIG, S.H.WALMSLEY, "Physics and Chemistry of the Organic Solid State" (M.Labes, D.Fox, A.Weissberger, éds), vol.1, J.Wiley , New-York, 1963.

84. G.S.HAMMOND, N.J.TURRO, P.A.LEERMAKERS, Proceedings Symposium on Reversible Photochemical Process, Duke University, 1962.

85. J.G.CALVERT, J.N.PITTS, "Photochemistry", J.Wiley, New-York, 1966.

86. C.H.BAMFORD, R.P.WAYNE, "Photochemistry and Reaction Kinetics" (P.G.Ashmore, F.S.Dainton,T.M.Sugden, éds.) Cambridge University Press, 1967.

87. G.S.HAMMOND, N.J.TURRO, Sciences, 1963, 142,1541.

88. L.BOUBY, A.CHAPIRO, E.CHAPIRO, J.Chim.Phys., 1961,58,442.

89. J.LEMOINE, Thèse 3° cycle, Strasbourg, 1965.

90. E.MIGIRDICYAN, Communication privée.

91. C.G.HATCHARD, C.A.PARKER, Proc.Roy.Soc., 1965,A235,518.

92. J.KLEIN, J.LEMOINE, R.VOLTZ, G.LAUSTRIAT, "Internationales Lumineszenz-Symposium" (Riehl, Kallmann éds.) Thiemig Verlag, Münich, 1965, p.229.

93. G.E.GIBSON, N.BLAKE, M.KALM, J.Chem.Phys., 1953,21,1000.

94. J.MC DONALD BLAIR, D.BRICE-SMITH, Proc.Chem.Soc., 1957,287.

95. W.A.NOYES, "Advances in Photochemistry", (W.A.Noyes, G.S.Hammond, J.N.Pitt, éds.), Interscience Publish, New-York, 1966,p.49.

96. J.T.DUBOIS, F.WILKINSON, J.Chem.Phys., 1963,38,2541.

97. "Bound Energies - Ionization Potentials and Electron Affinities" V.I.VEDENEYEV, L.V.GURVICH, V.N.KONDRAT'YEV, V.E.MEDVEDEV, Ye L.FRANKEVICH, E.ARNOLD, London, 1966.

98. E.MIGIRDICYAN, Thèse Sc. Phys., Paris, 1964.

99. R.S.MULLIKEN, "Reactivity of the Photoexcited Organic Molecules", Solvay Institute (Interscience éd.), J.Wiley, New-York, 1967. p.289.

100. D.P.STEVENSON, G.M.COPPINGER, J.Am.Chem.Soc., 1962,84,149.

101. N.GILSON-LERAY, S.MAY, J.Chim.Phys., 1961,58,506.

102. R.L.PLATZMANN, "Radiation Research", (G.Silini, éd.), North-Holland, Amsterdam, 1967, p.20.

103. R.L.PLATZMAN, Rad.Res., 1962, 17,419.

104. A.SKEBELE, E.N.LASSATTRE, J.Chem.Phys., 1965,42,395.

105. G.W.ROBINSON, R.P.FROSCH, J.Chem.Phys., 1963,38,1187.

106. C.L.BRAUN, S.KATO, S.LIPSKY, J.Chem.Phys., 1963,39,1645.

107. S.LIPSKY, Communication au Symposium International sur les Scintillateurs Organiques, Argonne, 1966.

108. S.LIPSKY, W.P.HELMAN, J.F.MERKLIN, "Luminescence of Organic and Inorganic Materials" (H.Kallmann, G.M.Spruch éds.) , J.Wiley New-York, 1962,p.83.

109. E.J.HART, R.L.PLATZMAN, "Mechanisms in Radiobiology", (A.Forsberg, M.Errera, éds.), Academic Press, New-York, 1961,vol.1,chap.2.

110. "Constantes Sélectionnées - Rendements Radiolytiques", (M.Haissinsky, M.Magat, éds.), Pergamon Press, New-York, 1961.

111. P.J.DYNE, Can.J.Chem., 1965,43,1080.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - ROLE DES COMPLEXES PAR TRANSFERT DE CHARGE DANS LE MECANISME DE L'EXTINCTION DE LA FLUORESCENCE 16

A - Formation des complexes par transfert de charge 18

B - Cinétique de la réaction de désactivation 22

C - Conditions expérimentales 24

1) Solutions étudiées 24
2) Détermination de la constante de vitesse k_c 27
3) Détermination des énergies d'excitation et d'ionisation 28
4) Détermination de l'affinité électronique 29

D - Résultats et discussion 31

E - Conclusion 35

CHAPITRE II - ETUDE CINETIQUE DE LA FORMATION DES EXCIMERES DANS LES SOLVANTS AROMATIQUES 37

A - Equations cinétiques 39

B - Conditions et techniques expérimentales 46

C - Résultats 50

D - Discussion 53

CHAPITRE III - TRANSFERT D'ENERGIE A PARTIR DES ETATS SINGULETS LES PLUS BAS, DANS LES SOLUTIONS AROMATIQUES 58

A - Analyse du processus de transfert d'énergie 61

1) Déplacement de l'énergie d'excitation dans le solvant 61
2) Dégradation de l'énergie d'excitation du solvant par l'inhibiteur 65
3) Constantes de vitesse du processus global 66

B - Etude expérimentale 69

C - Discussion 72

1) Capture de l'énergie d'excitation 73
2) Déplacement de l'énergie dans les liquides organiques 74

D - Conclusion 80

CHAPITRE IV - ETUDE DE LA PHOTODISSOCIATION SENSIBILISEE DES SOLUTIONS AROMATIQUES DE TETRACHLORURE DE CARBONE ET DE CHLOROFORME 82

A - Conditions et techniques expérimentales 85

B - Schéma cinétique et expressions analytiques des grandeurs mesurables 89

C - Résultats et discussion 92

1) Solvants purs 92
2) Solutions 94

D - Conclusion 100

CHAPITRE V - TRANSFERTS DE L'ENERGIE D'EXCITATION DANS LES SOLUTIONS AROMATIQUES SOUMISES AUX RAYONNEMENTS IONISANTS 102

A - Schéma cinétique et expressions des rendements radiochimiques 106

B - Etude expérimentale 109

1) Solvants purs 110
2) Solutions de chloroforme 111
3) Solutions de tétrachlorure de carbone 112

C - Discussion 114

1) Rendement radiochimique G_{S1} 114
2) Rendement radiochimique G_{∞} 116
3) Constantes de transfert $K_C^{\ominus}$ 117

D - Conclusion 119

CONCLUSION 121

BIBLIOGRAPHIE 127

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse :

SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE PAR DIFFUSION

INELASTIQUE D ' ELECTRONS

STRASBOURG, le 4 Octobre 1968
Le Président du Jury,
Signé : A. COCHE

VU et permis d'imprimer
STRASBOURG, le 4 Octobre 1968
LE DOYEN,
POUR LE DOYEN,
L'ASSESSEUR,
Signé : FRENKEL